Jahrgang V Heft 7/9
1927 Seite 85—136

MIKROCHEMIE

Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann und **Privatdozent Dr. Rob. Strebinger.**

Redaktion: **Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger,** Wien, IV. Postamt 126, Postfach.
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor **H. AMBRONN** (Jena), Professor **J. C. BOCK** (Milwaukee, U. S. A.), Professor **E. M. CHAMOT** (Ithaca, U. S. A.), Professor **H. CRANNER** † (Aas, Norwegen), Dr. **O. DAFERT** (Wien), Professor **G. DENIGÈS** (Bordeaux), Professor **A. ECKERT** (Tetschen-Liebwerd), Professor **F. EHRENHAFT** (Wien), Professor **F. EMICH** (Graz), Dr. **F. FEIGL** (Wien), Professor **E. FREUND** (Wien), Professor **R. GRENGG** (Wien), Professor **W. HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Dr. **K. HOROVITZ** (Torronto), Professor **H. KASERER** (Wien), Dr. **J. KISSER** (Wien), Professor **G. KLEIN** (Wien), Professor Dr. **P. D. C. KLEY** (Delft, Holland), Professor **L. KOFLER** (Innsbruck), Dr. **J. M. KOLTHOFF** (Utrecht, Holland), Professor **H. LIEB** (Graz), Dr. **G. LUNDE** (Oslo, Norge), Professor **R. MARESCH** (Wien), Dozent **A. MAYRHOFER** (Wien), Professor **H. MOLISCH** (Wien), Professor **L. MOSER** (Wien), Professor **F. PANETH** (Berlin), Professor **J. K. PARNAS** (Lemberg), Dozent **V. PATZELT** (Wien), Professor **W. PAULI** (Wien), Dozent Dr. **H. PETTERSSON** (Göteborg, Schweden), Professor **E. PHILIPPI** (Graz), Professor **P. E. PICK** (Wien), Professor **F. PREGL** (Graz), Professor **E. PRIBRAM** (Wien), Professor **E. H. RIESENFELD** (Berlin), Professor **O. RICHTER** (Brünn), Professor **L. ROSENTHALER** (Bern), Dozent **P. SAXL** (Wien), Professor **H. SIEDENTOPF** (Jena), Professor **R. WASICKY** (Wien), Professor **F. ZARIBNICKY** (Wien), Professor **R. ZSIGMONDY** (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen

	Seite
E. M. Chamot and C. W. Mason: Microscopic chemical reactions of the acids of chlorine, bromine and Jodine	85
Gulbrand Lunde: Mikrodokimastische Methoden	102
A. Meixner und F. Kröcker: Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabriksbetriebe	120
Referate	131
Bücherschau	132

Mit 4 Abbildungen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften
Abonnementspreis für Jahrgang 1927, vollständig: Mk. 16.—, Einzelpreis des Heftes Mk. 1.50

Verlag und Administration W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Alle Bestellungen und Reklamationen von Heften ausschließlich beim Verlag W. Müller, Wien, VII. Stiftgasse 21, bzw. bei Ihrer Bezugsbuchhandlung.

Originalabhandlungen.

Microscopic chemical reactions of the acids of chlorine, bromine and jodine.

E. M. Chamot and C. W. Mason.
(Laboratory of Chemical Microscopy, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N. Y., U. S. A.)

I.

Although the halogens present many striking relationships to the chemist, these same family-resemblances are likely to be rather serious obstacles in the development of microscopic tests for their identification. Most microscopic tests involve the formation of a crystal form or habit, typical and characteristic of the substance sought. In the case of the compounds of the halogens, their close relationship according to their positions in the periodic system manifests itself in a high degree of isomorphism of their crystalline compounds, and for this reason, similar salts are very likely to be very much alike not only in their crystalline character but also in their physical and chemical properties.

Because of this likeness the microscopic identification of the halogen salts, especially in mixtures, has always been fraught with almost insurmountable difficulties and uncertainties. The authors have attempted to devise a systematic method of procedure which would prove more dependable and less subject to error.

As will be found by the reader few of the tests are new or original. We have simply modified or improved them and have applied them in such a manner as to yield results less subject to misinterpretation.

As a preliminary step in an analysis we have found nothing superior to the grouping offered by the Bunsen-Treadwell classification based upon the formation and properties of the silver (or barium) salts of the halogens, as already outlined by one of us.[1] According to this classification the silver salts of the anions fall into one of three groups.

[1] Chamot, E. M., Elementary Chemical Microscopy. John Wiley and Sons, N. Y., 2nd ed., pp. 417—420.

I. Silver salts insoluble in water and insoluble in strong nitric acid.

II. Silver salts insoluble in water but soluble in HNO_3.

III. Silver salts soluble in water.

In the discussion which follows, unless otherwise stated, it is understood that when a substance of unknown composition is found to fall in one of the groups I, II, or III identity tests are to be made on *separate* portions of the original material; the grouping serving merely as a time saving device. Other acids normally falling in these groups are not mentioned unless there is a possibility of their interfering with or obscuring the tests for the halogens.

Unless otherwise specified the various tests given may be carried out on one drop (about 0,05 cc.) of solution of the concentration indicated. More dilute solutions may be dealt with, if they are first concentrated. If the test involves simply a precipitation or a color reaction in the drop, it is generally possible to work with a much smaller quantity of material, a drop of about 0,02 cc. or even less being sufficient for the test. The absolute amounts of anions thus involved may be readily calculated from the concentrations given in connection with the individual tests.

The sensitivities of the reactions given in the following pages represent the practical limit at which a distinct test is obtained without previous concentration of the solution to be tested. By evaporating a relatively large quantity of the unknown solution, a concentrated drop may be secured and thus the limit of the test extended, though this is not always applicable to the sample at hand.

It will be noted that the sensitivity of several of the reactions is considerably less than that commonly given in the literature of micro-qualitative analysis. This illustrates that which many workers appear to have overlooked — the fact that since the various crystals formed have different solubilities, the tests of which they are the basis have correspondingly different sensitivities. The writers are of the opinion that the actual practical sensitivity of a large proportion of the microqualitative reactions is usually overestimated.

Passing now to the problem of identity reactions we find it most expeditious (as has already been stated) to first obtain a grouping by means of silver nitrate and barium chloride.

Group I. Silver salts insoluble in nitric acid.

Cl', Br', J' (Barium salts soluble)

JO'_3, BrO'_3 (Barium salts insoluble)

$(CNS)'$, $Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6''''$, are also in Group I.

The gradation in the chemical and physical properties of the various halides is so perfect that the differences between them are more likely to be those of degree, rather than of kind. The isomorphism of their crystals is particularly perfect, and as a consequence, little help is to be expected from tests depending on differences of crystal habit of different halides of the same metal. Silver chloride, bromide, and iodide are isomorphous, and are similar in crystallization. Their solubilities do not differ widely enough so that any dependable separation may be obtained by taking advantage of this property. In the case of some other metals, however, the solubilities of their halides differ more greatly, and distinctions may be based on this.

The methods applicable to distinguish between the halides may be classified as follows:

a) difference in ease of oxidation;

b) difference in solubility of salts;

c) specific reactions.

Differential oxidation. For this, an oxidizing agent which will oxidize J' to J_2 without affecting Br', and an oxidizing agent which will effect a similar separation of Br' from Cl', would be ideal. Unfortunately this is impracticable. However, we can oxidize both J' and Br'. $(NH_4)_2S_2O_8$ or KNO_2 in acid solution, are both suitable for this, and their presence does not interfere with the identification oft the liberated Br_2 or J_2 in the same drop, by means of the starch coloration.[2] Other oxidizing agents may be employed if the free halogen is not to be tested for in the same solution. $K_2Cr_2O_7$ or $KMnO_4$ in acid solution, H_2CrO_4, and even much weaker reagents may be used.

The procedure of Benedict and Snell[3] is applicable on a micro scale, to the separation of iodides and bromides from chlorides by oxidation. The concentration of the HNO_3 is the important factor. If it is much greater than about 1 : 4, oxidation

[2] Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse 174, 176 (1921).

[3] J. Amer. Chem. Soc. 25, 809 (1903).

and loss of chloride may occur, while if it is much less than 1 : 8 the oxidation of bromides and iodides is slow and incomplete.

After trial of a number of different methods of manipulation, the following procedure was developed: The sample, solid or in solution, is heated with dilute HNO_3, the concentration of the mixture being about 10% HNO_3 by volume. The heating is carried out in a micro-crucible, supported above a micro burner at a height to insure steady boiling. A fragment of pumice (free from chlorides) helps to prevent superheating and spurting.

If much Br' or J' is present, the solution will be colored by the liberated halogens, and the boiling should continue till the color disappears, and is not restored by the addition of more 1:4 HNO_3. In this way, one may be certain that any HNO_3 lost by reduction is replaced. On the other hand, if only a little Br' or J' is present, a very small amount of HNO_3 suffices for the actual oxidation, and the excess may become concentrated to a degree where some of the Cl' is oxidized and lost. If the color of the liberated halogens is faint, it will be unnecessary to add more HNO_3, and indeed dilution of the solution may be desirable, if the boiling has been prolonged enough to concentrate the HNO_3 very much. Two or three minutes of actual boiling are generally sufficient, but if there is any doubt of the oxidation of the Br' and J' being complete, a parallel run on a concentrated solution of a known bromide will enable one to be certain that ample opportunity is being given for the complete oxidation of the bromide. After sufficient boiling has taken place, the liquid in the crucible, diluted with water if necessary to prevent crystallization of nitrates or other salts, and rendered strongly acid with HNO_3 to prevent precipitation of iodates, is tested on an object slide with $AgNO_3$ (solid). A distinct precipitate, fine grained or apparently „amorphous", indicates chlorides. A faint precipitate may be due to a small amount of chloride, or to failure to oxidize the last traces of bromide completely, so that it is well to rely only upon a test which is pronounced, and to run a parallel, if there si any doubt as to the oxidation treatment having been properly carried out. This test will serve to detect less than 1% of chlorides, in bromides or iodides, and will show the presence of Cl' corresponding to 1 drop (about 0,05 cc.) of a solution of KCl containing 0,002 gram per cc. (50 μg. Cl) under the conditions above described.

The Br_2 and J_2 liberated by the above oxidations are best recognized if the reaction is carried on in a micro-distillation crucible.[4] Highly characteristic tests are thus obtained, even from mixtures.

The well known starch coloration[5] furnishes the basis of the most sensitive tests for iodides and other iodine compounds.

Iodides may be oxidized in a drop of solution on an object slide, and the liberated J_2 recognized by the color given with starch. $(NH_4)_2S_2O_8$ is a very satisfactory oxidizing agent, for it is colorless, and does not interfere with the action of free J_2 on the starch. (KNO_2 is also suitable.) To the solution to be tested add a trace of H_2SO_4 and a fragment or two of $(NH_4)_2S_2O_8$. (A high concentration of the oxidizing agent is desirable, and for this reason $(NH_4)_2S_2O_8$ acts better than $K_2S_2O_8$ which is much less soluble). A few granules of starch preferably „sensitized" are also added. Very gentle heating will hasten the reaction. If iodides are present the grains of starch will become blue to violet, and may be almost black if much iodine is present. In such cases the free iodine is usually visible to the eye as a yellow zone surrounding the crystals of $(NH_4)_2S_2O_8$.

[4] Chamot, Elementary Chem. Micros. 2nd. ed., pg. 294; Mikrochemie IV, 98 (1926).

[5] The sensitivity of the various starches to iodine varies considerably: Reichert (Carnegie Inst. Pub. 173, I, 11) ranks *Canna edulis* (tous-les-mois) highest of all the common starches as regards its sensitiveness to the iodine reaction. Potato and arrowroot (maranta) are close seconds. This order has been confirmed by the writers. The order of sensitivity is not altered by partial gelatinization. With raw starch the coloration occurs far from uniformly, some grains being much more readily colored than others. Heating to incipient gelatinization (which is not uniform) renders these granules which are partially gelatinized considerably more sensitive than those which have resisted the heating. Gelatinization may be followed with the microscope, and the heating stopped before the grains are completely disrupted. Partial gelatinization by dilute alkali, NaOH, followed by neutralization with dilute HCl and washing, renders starch sensitive in a manner very similar to the above. The „sensitized" grains give a clearer blue color than do the raw grains. High concentrations of KJ tend to give reddish to brown hues, which may be rendered bluer by diluting. The sensitivity is greater if KJ is present, but KJ is barred if the test drop is to be exposed to any oxidizing agent [$(NH_4)_2S_2O_8$ etc. or Cl_2 or Br_2], which might liberate J from the KJ. The partial gelatinization also renders the starch more sensitive toward coloration by free bromine, but the delicacy of this reaction is not to be compared with that of iodine.

The sensitivity of the above test for iodides is such that one drop of a solution containing 0,00002 gram KJ per cc. (0,8 μg. J) will give a test for J' by this procedure. (This dilution is beyond that at which Ag· gives a precipitate with iodides.) This test is little affected by the other halides. Even if the solution is saturated with respect to KCl or KBr, the test will serve to detect 0,00005 gram KJ per cc. (1,5 μg. J) or 1 part in 50.000 of KBr.

If substances are suspected of being present in the solution to be tested, which might interfere with the „starch jodide" reaction, the above test may be modified by distillation. This is carried out in a micro-distillation crucible, the oxidation being brought about as above, or by other oxidizing agents, such as $KMnO_4(+H_2SO_4)$, KNO_2, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, in fact, almost any oxidizing substance. Gentle heating aids in volatizing the J_2„ which comes in contact with a tiny drop of water containing a few granules of starch, on the under surface of the microscope slide which serves as a cover for the crucible. The color with starch is produced as in the drop test, and its development may be followed with the microscope without removing the slide from the top of the crucible. It is well to allow one to two minutes for the J_2 to come in contact with the test drop. The smaller the test drop, and the fewer the starch granules, the more pronounced will be the effect of a small amount of J_2 and the greater the sensitivity of the test.

Sensitivity. With this test, less than one drop of 0,00005 gram KJ per cc. of solution (1,5 μg. J) gives a distinct test in one to two minutes. The other halides decrease the sensitivity very little, even when present in large excess, though it is desirable that the oxidizing agent should not liberate too much Br_2 or particularly Cl_2; for this reason $(NH_4)_2S_2O_8$, or $K_2Cr_2O_7$ are preferable to $KMnO_4$ as oxidizing agents.

Starch as a reagent for Br_2 is far less sensitive than for J_2. The yellow color produced in the starch granules is fugitive, and requires high concentrations of Br_2 for its development. The reaction may be observed by oxidizing the bromide in the same manner as iodides are treated. Yellow starch granules appear only in the immediate vicinity of the $(NH_4)_2S_2O_8$, indicating that a high concentration of the oxidizing agent is necessary. ($K_2S_2O_8$ colors the starch little if any, even with very high concentrations of Br, due probably to the relatively low solubility

of $K_2S_2O_8$ which keeps down the available oxidizing agent in the solution.) With less than 0,002 gram KBr per cc. this test fails. Distillation is not satisfactory as a means of liberating and testing for Br with starch because of the difficulty of keeping the concentration of the liberated halogen high enough to affect the starch. In the presence of a trace of J_2 the yellow color is completely obscured.

Oxidation of Br' to Br_2 may be utilized by means of hte m-phenylene diamine reaction,[6] as a satisfactory test for *bromides*. The oxidation procedure is the same as that for iodides, and is carried on in a micro-distillation crucible, just as directed above.

In dealing with mixtures of halides this reaction may be applied during the course of the oxidation process to identify Br_2 after most of the J_2 has been driven off, and if only a moderate amount of J' is present two tiny test drops may be placed on the under surface of the cover slide, and J_2 and Br_2 tested for simultaneously.

If chlorides are known to be absent, the distillation test for J_2 can be utilized in the identification of Br_2, if KJ is added to the test drop containing the starch. In like manner this can be applied to Cl_2 if bromides are known to be absent. Similarly, the m-phenylene diamine reaction can be used for Cl_2, if bromides are absent in the sample to be tested, by adding a small amount of KBr to the solution of m-phenylene diamine.

Gaureschi's test for Br_2[7] which makes use of the production of color in Schiff's reagent, was found to be about as sensitive as the m-phenylene diamine reaction, but less readily observed, on account of its depending on the development of color rather than a precipitate. Cl_2 sometimes gives colors which may be easily confused with that from Br_2. The reagent is not very permanent, and must be made up on a fairly large scale, which lessens its usefulness for microscopic analysis. Attemps were made to incorporate the reagent in various textile fibres and use these prepared fibers in testing, but the coloration thus obtained

---

[6] Mason and Chamot, Mikrochemie IV, 145 (1926). Br_2 causes the formation of characteristic fusiform needles, single or in clusters, when brought in contact with a test drop of a dilute solution of m-phenylene diamine HCl.

[7] Giorn. farm. chim. 61, 392.

is too faint be useful, while the reagent is not stable under such conditions.

The sensitivity of the starch test for jodine and the m-phenylene diamine test for bromine may be greatly increased by first extracting the freed halogen with chloroform and applying the test to the extract. The procedure is as follows: to the solution to be tested, which may be in large bulk, add a small amount of $KMnO_4$, acidify with H_2SO_4 and heat. Cool and extract the liberated halogen with one or two drops of chloroform. If the color of the chloroform is not distinctive at once, add to the separated drops a very little alcoholic K_2CO_3 (to fix the halogen) and evaporate to dryness in the micro-crucible. The residue containing KJ or KBr is then tested by the approximate method. In this way solutions containing less than one part of halogen in 10 million give distinct reactions after extraction; with care even this sensitivity may be exceeded.

Oxidation of Cl' to Cl_2 does not furnish a very good means of identifying chlorides, because Cl_2 is not easily recognized in the presence of Br_2 or J_2. Such tests that of Lobry de Bruyn[8] a green to violet color with aqueous aniline and glacial acetic acid; that of Ellens and Hansen[9] a yellow color with o-tolidine (Br_2 also gives a yellow color); the violet precipitate with o-toluidine (Br_2 gives a white precipitate and an excess interferes seriously); the yellow color with p-toluidine are all microchemical reactions for Cl_2, some of them of exceedingly great sensitivity but none of them were found adaptable to testing under the microscope.

Differences in solubility of salts of the halogens do not permit distinctions to be made if the salts are isomorphous for mixtures may yield „mixed crystals" on precipitation, and also it is hardly possible to extract one ingredient of a mixture of isomorphous crystals without dissolving some of the others, unless their solubilities are very widely different.

Ag does not serve to differentiate between halides for the above reasons, although it is valuable as a group reagent, and is useful where it is known that only one of the halides is present. A solution containing 0,000.001 g KCl per cc. (0,03 µgram Cl per

[8] Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 11, 18 (1892).
[9] J. Ind. Eng. Chem. 5, 915 (1913).

drop) will give a distinct turbidity in the test drop, but for purposes of identification much higher concentration is required, in order that the very fine grained precipitate of AgCl may be recrystallized from NH_4OH, and its octahedral form recognized. The useful limit of sensitivity is about 0,5 µg. Cl.

Bromides behave in an analogous manner, a very fine grained precipitate being obtained with less than 0,02 µg. of Br, but here again the useful limit of sensitivity is only about 0,5 µg. of Br, on account of the difficulty of securing well defined and characteristic octahedra on recrystallization from NH_4OH.

Jodides likewise give a precipitate with Ag from less than 0,02 µg. of jodine but recrystallization is difficult and the crystal form of the precipitate is not distinct on account of its very fine character.

As regards the differences in solubilities of AgCl, AgBr and and AgJ, these are of little value as a means of separation. If NH_4OH is of just the proper concentration, it will dissolve AgCl fairly readily, AgBr very slightly and AgJ scarcely at all. If too concentrated, AgBr is appreciably dissolved. If too dilute, and if there is only a small amount of AgCl in a large amount of other Ag halides, the AgCl may not be dissolved. Working with small quantities — a drop or two — the concentration varies rapidly on exposure of the NH_4OH to the air. All one can say is that if a precipitate of a silver halide dissolves readily and completely in fairly dilute NH_4OH it is probably mostly AgCl. If it dissolves slowly or not at all, it is mainly AgBr or AgJ. In neither case is the absence of a small amount of the other halide at all certain.

The same holds true for other solvents that have been recommended — $(NH_4)_2CO_3$, in hot saturated solution, dissolves AgCl, but AgBr somewhat less readily; ammonium oxalate, oxalic acid, tartaric acid, $Hg(NO_3)_2$, H_2PtCl_6, methylamine, piperidine, and other substances which have been recommended effect no definite separation useful for microscopic work.

The differences in color of the silver halides are of little value, particularly if mixtures have to be dealt with.

Mercuric salts give a fine grained red precipitate of HgJ_2, with a 0,0005 gram per cc. solution of KJ (20 µg. J per drop), but give precipitates only with concentrated solutions of bromides or chlorides.

$CuSO_4$ gives with iodides a fine grained yellowish precipitate of CuJ, from a solution containing 0,0005 gram KJ (20 μg. J per drop) per cc. No precipitation occurs with chlorides or bromides.

The well known test for iodides with $PdCl_2$ in slightly acid solution is fairly sensitive. A black to dark brown very fine grained precipitate is obtained with solutions of concentrations greater than 0,0002 gram KJ per cc. (0,7 μg. J per drop). Bromides and chlorides give no precipitate.

Fractional precipitation of K_2Pt (J, Br, Cl)$_6$ a recommended by Behrens-Kley[10] is obviously of limited usefulness in dealing with mixtures, particularly as the Jodo-, Bromo- and Chloroplatinates are isomorphous, and resemble each other greatly in color and in crystal habit.

A fragment of $TlNO_3$ gives a precipitate of colorless, highly refractive, isotropic, crosses, stars and cubes, with chlorides. We find that a concentration of about 0,0005 gram KCl per cc. (15 μg. Cl per drop) marks the limit of the test with Tl^+. The crystals are soluble in hot water, and are readily recrystallized as relatively coarse cubes. They are only slightly soluble in NH_4OH. If the reagent is added in solution the test is much less sensitive, though if large amounts of chloride are present, more characteristic and better formed crystals will be obtained, by this means. The possibility of a layer of the insoluble Tl salt coating the crystal of the reagent and preventing further action is also eliminated.

Since the Tl halides are isomorphous, as one might expect the bromide and jodide are very similar to the chloride; TlBr crystals may be obtained which are identical in appearance with those of TlCl. Since the bromide is considerably less soluble, the crystals of TlBr are finer than those of TlCl, though from dilute or warm solutions stars and crosses as well as cubes are frequently obtained. The limit of precipitation, if $TlNO_3$ is added as a solid, is about 0,00005 gram KBr (2 μg. Br per drop) per cc. TlJ is very much less soluble than the chloride or bromide and rarely gives any precipitate other than very fine cubes. Precipitation takes place if the concentration of KJ is greater than about 0,00001 gram per cc. (0,4 μg. I per drop) but the form of the precipitate is hardly observable, on account of the great insolubility of this salt.

[10] Mikrochemische Analyse, p. 179 (1921).

Tests were made to determine the character of the precipitate obtained from mixtures of halides, but the results showed that thallium is not suitable for the detection of halides in mixtures of each other. Indeed, the distinction between TlBr and TlCl is far from reliable, even when only one is present. The very fine grained character of the precipitate with iodides is more characteristic, but on the whole, Tl· is of very limited usefulness as a reagent for the halides.

Lead gives more useful tests. PbJ_2, obtained by adding Pb acetate to a solution of the halide, appears as thin yellow hexagonal plates, often iridescent. A small amount of HNO_3 should be present, to prevent the formation of basic iodides of non-characteristic appearance. The acid also promotes the formation of larger and more perfect crystals, by increasing their solubility. PbJ_2 is much less soluble than $PbCl_2$ and chlorides do not interfere unless present in *very* great excess. Even then, the yellow color of the precipitate is distinctive, though the crystal form is masked. From very dilute solutions only a very fine grained precipitate is obtainable, but its iridescent and scintillating appearance by reflected light is characteristic. The limit of this test is about 0,0002—5 gram KJ per cc. (10—20 µg. J per drop).

$PbBr_2$ and $PbCl_2$ give crystals closely resembling each other: highly refractive flat orthorhombic prisms, frequently with forked or pointed ends, or showing skeletal markings on the faces. Both of these are moderately soluble and therefore will not serve to indicate the presence of a very small amount of the halides. A precipitate of $PbBr_2$ is obtained if the concentration of the solution to be tested is greater than 0,002 gram of KBr per cc. (100 µg. per drop). The sensitivity of this test for chlorides is about the same as for bromides.

The presence of a large excess of halide in the solution to be tested may result in crystals of double chlorides, bromides, or iodides of lead, of no value in identification, and likely to be confusing. For this reason, the reaction should always be tried a second time in more dilute solution. For *free* chlorine there is no satisfactory reaction yet available; but the well-known *chromyl-chloride reaction* may be carried out on a micro scale, and will serve to reveal the presence of any combined chlorine in the sample; it does not serve to differentiate between Cl', ClO'_3 and ClO'_4, however.

The unknown material, in solid form is added to a hot mixture of chromic anhydride CrO_3 (or $K_2Cr_2O_7$) and concentrated H_2SO_4 in a micro-crucible. If a compound of chlorine is present CrO_2Cl_2 will be formed, and this will be volatilized (B. P. 115°), and may be „fixed" in a small drop of NH_4OH on the under surface of the cover slide. Since the CrO_2Cl_2 vapor is heavy, it is well to allow a minute or two for it to diffuse into the test drop, or *cautious* heating may be employed: tilting the crucible will aid the diffusion. The least spattering renders the test useless, for the H_2CrO_4 in the test drop will give the same reactions as would CrO_2Cl_2. SO_3 is also evolved, as are Br_2 and J_2 if Br' and J' were present. The presence of CrO_4" in the test drop, provided no spattering has occured, indicates that CrO_2Cl_2 has been formed, which must have come from a chlorine compound.

The best reagent for revealing the presence of CrO_2Cl_2 was found to be $HgNO_3$.

If an excess of solid $AgNO_3$ is added to the neutral or acid test drop, containing CrO_2Cl_2 (or rather H_2CrO_4 and HCl, from interaction with water), AgCl (white) is first precipitated and when the precipitation of the chloride is complete the more soluble Ag_2CrO_4 separates as an orange to red precipitate, the color of which is readily observed against the withe AgCl. Any Ag_2SO_4 formed by the action of the SO_3 will be colorless; any Br_2 or J_2 from the Br' or J' will be precipitated as AgBr or AgJ. The only highly colored precipitate is the Ag_2CrO_4. The identification of the Ag_2CrO_4 may be confirmed by recrystallization from NH_4OH. If the test drop is made strongly ammoniacal, all the precipitate (except AgJ) will dissolve, and on exposure to the air (or more rapidly, on heating), the Ag salts will be reprecipitated in more definite crystalline form. Ag halides will be formed first, in various modifications of the octahedron; Ag_2SO_4 and Ag_2CrO_4, being isomorphous, will occur as mixed crystals, colored according to the proportion of Ag_2CrO_4 present. These may range from orange to deep red, and according to the intensity of the color exhibit pleochroism (redpink to orange). These crystals of $Ag_2(Cr,S)O_4$ may occur as short orthorhombic prisms with pointed ends, or as dendritic and leaf-shaped forms, and appear first at the edges of the drop. Large amounts of Ag_2SO_4 „dilute" the characteristic color, so it is desirable that SO_3 should not be present in any quantity. Prolonged heating of the mixtures in the crucible is

therefore undesirable. During the exposure of the NH_4OH test drop to the vapors from the crucible, the under surface of the slide should be watched carefully, so that if spattering occurs it may be observed and the drop discarded. It is well to examine the slide under the microscope also, to see if any yellow droplets of the chromic acid mixture have spattered up on its surface. If these precautions are taken, the CrO_2Cl_2 test is reasonably dependable, and its execution on a micro-scale is only a matter of a few minutes compared with half an hour or so on a larger scale. In the presence of much Br' or J', the test is best modified by oxidizing the bulk of the Br' or J' with H_2CrO_4 and *dilute* H_2SO_4 (1 : 4) first; little if any Cl' is lost under these conditions. The heating during this oxidation serves to concentrate the H_2SO_4, and excess of H_2CrO_4 and of concentrated H_2SO_4 is added to furnish the proper conditions for the formation of CrO_2Cl_2, which is then driven off by gentle heating, and tested for as above. For critical work it is well to run a blank, to test out the H_2SO_4, etc., employed, and in any case, one should consider only a distinct orange color of the crystals in the test drop as a positive test.

The sensitivity of the CrO_2Cl_2 test is such that about 3 µg. of chlorine may be detected, but the presence of excessive amounts of Br' or J' decreases the sensitivity.

A search for reagents other than $AgNO_3$ as a test for CrO''_4 under the conditions which obtain in this chromyl chloride test failed to disclose any as dependable as the formation of Ag_2CrO_4 though the reaction with strychnine and H_2SO_4[11] appears to be reliable providing Br_2 is absent, and providing that the characteristic color sequence is obtained: violet, crimson, peach pink and yellow, or a *strong* crimson changing to yellow. If only a pale pink is observed Br_2 may be present. In the absence of Br_2 this reaction is fairly sensitive, 1 drop of a solution containing 0,0005 gram KCl per cc. will evolve sufficient CrO_2Cl_2 to give a distinct test.

Ions giving insoluble Ba salts, and Ag salts insoluble in dilute HNO_3 include IO_3' and BrO_3'. In contradistinction to these, ClO_3' gives no insoluble salts, and its identification will be considered separately. Ag' does not serve satisfactorily to separate

[11] Wiley, Chem. News 41, 176 (1880).

IO_3' and BrO_3' from C'l, Br' and J'. Ba" accomplishes the separation more effectively, since it does not precipitate Cl', Br', or J', and the precipitate may be tested for JO_3' and BrO_3' without the halides interfering.

Identity tests for JO_3' and BrO_3' may be based on reduction of the halate and recognition of the liberated halogen, or specific reactions may be utilized.

In the case of the reduction methods, the main problem is that of a suitable reducing agent, for the identifications of the free iodine or bromine is essentially the same as in testing for the halide by oxidiation to the halogen.

Morphine has been much used in the past for the identification of iodates by reduction to iodine, the latter being recognized by its color with starch. Owing to our drastic anti-narcotic laws morphine is no longer suitable for a laboratory reagent.

A number of other possible reducing agents were tried in the hope that some selective reduction might occur, but apparently it is not possible to reduce iodates without affecting bromates, under the conditions which would obtain in the examination of an unknown solution.

Among the various reducing agents tried were hydroxylamine hydrochloride and sulphate, hydrazine sulphate, phenyl hydrazine hydrochloride, hydroquinone, $SnCl_2$, metallic Zn (nascent H), $MnSO_4$, $FeSO_4$, $(SCN)'$, of which the choice seems to center on hydrazine sulphate as the best of the organic reducing agents, though hydroxylamine sulphate, phenyl hydrazine hydrochloride and hydroquinone are all very satisfactory. Nascent H from Zn is the most satisfactory of the inorganic reducing agents.

In carrying out the reduction it must be borne in mind that an excess of the reducing agent may reduce some of the halate to halide, and it is well to use only a small fragment. The solution should be acidified with H_2SO_4; gentle warming aids the reaction. If metallic Zn is employed, the formation of nascent H is facilitated by the addition of a trace of copper salt (to form a Zn-Cu „couple"). It is desirable that all portions of the solution should be exposed to the reducing agent, so stirring at intervals is necessary. Contact with a Pt spatula or wire accelerates the evolution of H_2 from the Zn by lowering the hydrogen overvoltage of the system.

After the reduction of the halate to halogen the identification may be accomplished in two ways:

a) by testing for the halogen in the same drop in which the reduction was carried out;

b) by „distilling" the halogen away from the reducing agent, and testing for it separately.

The presence of the reducing agent may interfere with some of the tests for the liberated halogen. However, the starch test for iodine is not hindered by the reducing agents recommended above and IO_3' may be detected in a solution containing 0,0001 gram of KIO_3 per cc. (4 γ. of IO_3' per drop). The starch reaction with bromine is so insensitive that only concentrated solutions of bromates give the yellow color and the limits of sensitivity are not definite.

The color of the liberated halogen is sometimes observable if the concentration is great, and free iodine may even be liberated in crystalline form from a highly concentrated solution of an iodate.

The m-phenylene diamine test for bromine is interfered with by the various organic reducing agents, but by use of metallic Zn, in acid solution, m-phenylene diamine gives the needles typical of free Br_2 with concentrations greater than 0,001 gram $KBrO_3$ per cc. (30 γ. BrO_3' per drop). This action is rather slow, and the test is more satisfactory when carried out by the alternative procedure, distillation.

If the halogen liberated in the reduction is separated from the solution, and tested, for in a separate drop, the choice of reagent is not restricted, and the method is of more general application. To carry this out, the solution to be tested is placed in a micro-crucible, acidified with H_2SO_4, and a fragment of the reducing agent added. Warming facilitates the reaction.

The iodine or bromine liberated, (from IO_3' or BrO_3' in the unknown), is identified exactly as in the test for halides by oxidation and distillation as already described. Starch for the iodine, and m-phenylene diamine for the bromine are the most sensitive reagents, and by a single operation both IO_3' and BrO_3' may be tested for, two tiny drops being placed on the cover slide and simultaneously exposed to the gases from the crucible.

The sensitivity of this method is practically as great as if the test for iodine is carried out in the same drop as the reduction.

If Cl', Br' or J' are present with JO_3' or BrO_3' acidification of the solution may cause interaction which might obscure the original constituents of the sample, so confirmatory tests for both halates and halides are to be recommended. If JO_4' is present, it will be reduced like JO_3' but specific reactions for both these ions may be employed to prevent misinterpretation.

The behavoir of $Ag^{\cdot}$ with halates is of considerable destinctive value. ClO_3' gives no precipitate, BrO_3' gives colorless crosses and stubby pointed highly refractive tetragonal prisms, appearing almost opaque; they are moderately birefringent, and show parallel extinction. $AgBrO_3$ is appreciably soluble in water, much more so in hot water, and may be recrystallized by heating and cooling, or it may be extracted with hot water from a mixture of Ag halates, and recrystallized from the extract. $AgBrO_3$ is about thirty times as soluble in cold water as $AgJO_3$, so that a separation may be made, and the extract examined for BrO_3, the crystals of $AgBrO_3$ being typical. The limit of precipitation of $AgBrO_3$ is about 0,001 gram $KBrO_3$ per cc. of solution (40 µg. BrO_3' per drop). $AgJO_3$ is prepicitated from a solution containing about 0,00005 gram of KJO_3 per cc. (2,5 µg. JO_3' per drop).

The *anisotropic* character of the silver halate crystals prevents them being confused with those of the isotropic silver halides. The other salts of silver, insoluble in HNO_3, are sufficiently different from the Ag halates so as not to be mixtaken for them if knowns have been studied. $Ag_4Fe(NC)_6$ is white, amorphous, flocculent or curdy, insoluble in hot water. $Ag_3Fe(CN)_6$ is yellow-brown, *very* fine grained, with a flocculent or curdy texture. AgCNS is white, fine grained, highly refractive, strongly birefringent, exhibiting oblique extinction, and forms mostly isolated fusiform crystals or tiny prisms. The micro tests for ferro- and ferri-cyanides, and for thiocyanates are so simple and characteristic that it should only be the work of a moment to establish their presence or absence in a given case.

$Ba^{\cdot\cdot}$ also is very useful in the identification of the halates. No precipitate is obtained with ClO_3'; $Ba(BrO_3)_2$ is also rather soluble, requiring concentrations of at least 0,005 g. $KBrO_3$ per cc. (200 µg. BrO_3' per drop) for its precipitation. It separates in highly refractive monoclinic prisms and lath shaped forms with an extinction angle of about 15° which have moderately weak

birefringence. $Ba(JO_3)_2$ is much less soluble, and is precipitated from concentrations greater than about 20 µg. JO_3' per drop sometimes in the form of monoclinic crystals similar to those of $Ba(BrO_3)_2$ but much smaller, or sometimes as crosses, rosettes, and fusiform grains. Both salts show a strong tendency to supersaturation, and the crystals encouraged to separate by scratching the slide, cling tenaciously to its surface. This behavior of the Ba halate precipitates greatly facilitates their being washed by decentation and permits their subsequent testing with $AgNO_3$ either in saturated solutions of $Ba(JO_3)_2$ or $Ba(BrO_3)_2$ or after dissolving them in a small amount of dilute HNO_3. It is possible thus to separate BrO_3' and JO_3' from the halides, or from JO_4', and in any case affords a valuable confirmatory test.

The present paper has dealt with the microscopic identity tests of halides and halates, as representatives of Group I of the Bunsen-Treadwell classification. Their mutual interferences and interactions have also been indicated, but any discussion of analytical methods cannot be arbitrarily limited to a few selected participating ions. It is therefore necessary to consider the above reactions as part of the whole scheme of identification of anions, and particularly with reference to the reactions of the other halogen acids, since these latter make use of many of the principles outlined above.

The microscopic identity tests of the halogen acids of Groups II and III will be treated in a later paper. Their relationships to those of Group I and the utilization of the tests in general microscopic qualitative analysis will also be taken up, in an attempt to unify the work of which the present paper is the first installment.

Mikrodokimastische Methoden.

II. Mitteilung.

Von Gulbrand Lunde.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Oslo.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1] habe ich eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Platin in Gesteinen und Mineralien beschrieben. An anderer Stelle[2] ist später die ausführliche Beschreibung der Versuche mit einer Reihe von Beleganalysen veröffentlicht worden. Es sollen hier nun einige neue Erfahrungen über die praktische Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung des Platins mitgeteilt werden, sowie die Methoden zur Bestimmung von Silber, Gold und Palladium. Wie unten gezeigt werden soll, wird man auch bei der Bestimmung von relativ größeren Edelmetallmengen etwas andere Methoden zur Anwendung kommen lassen.

Wie in der ersten Mitteilung beschrieben wurde, gründet sich die Methode auf das mikroskopische Ausmessen der rundgeschmolzenen Edelmetallperle. Harkort war, so weit ich finden konnte, der erste, der das Gewicht von Edelmetallperlen durch Ausmessung ihres Volumens bestimmte. Später wurde die Methode von Plattner[3] weiter entwickelt, und er hat eine Skala konstruiert, wonach das Gewicht aus dem Durchmesser bestimmt werden kann.[4] Die Verwendung dieser Skala ist aber begrenzt. J. S. Curtis[5] gibt deshalb eine Formel an zur Berechnung des

---

[1] Diese Zeitschr., 5, 16 (1927).

[2] Zeitschr. f. anorg. Chem., 161, 1 (1927).

[3] C. F. Plattners Vorlesungen über Allgemeine Hüttenkunde, 2 Bd., Freiberg 1863, Seite 230 und 283; Th. Richter, Plattners Probierkunst mit dem Löthrohr, Leipzig 1865, Seite 35.

[4] In C. F. Plattners Vorlesungen (l. c.) finden wir im 2. Bd., Seite 283, über diese Methode: „Diese bei einiger Uebung vollkommen sichere Bestimmungsweise gewährt den Vortheil, daß man bei der Probe von Erzen und Produkten, welche sehr arm an Gold und Silber sind, mit einer weit geringeren Menge ebenso genau zum Ziele gelangen kann, als es bei Anwendung der Muffel der Fall ist. Man ist hier genöthigt, eine viel größere Quantität Erz zu nehmen, um schließlich ein wägbares Goldkorn zu erhalten."

[5] Sixth Annual Report of the U. S. Geol. Survey, Seite 329 (1884). Vgl. auch J. S. Curtis, Silver-Lead Deposits of Eureka Nevada, U. S Geol. Survey 1884, Seite 120 ff.

Gewichtes von Silberperlen aus dem horizontalen Durchmesser unter Berücksichtigung, daß die Perle durch ihr Gewicht gegen die Kapellengrube flachgedrückt wird. Chr. A. Münster[6] rechnet mit einer vereinfachten Formel für das Volumen

$$V = \frac{\pi}{6} D^3 \left(1 - \frac{D}{2}\right)$$

die für $D < 0{,}4$ mm genügend genau ist.

Auch L. Wagoner[7] hat eine etwas geänderte Formel zur Bestimmung des Gewichtes vorgeschlagen.

Der Vorschlag, bei dem Ausmessen der Perlen das Mikroskop zu verwenden, stammt von V. Goldschmidt[8] (Heidelberg). Er empfiehlt auch, die Edelmetallkörner vor dem Ausmessen auf Holzkohle rundzuschmelzen. Dadurch nehmen sie annähernd Kugelform an, und die Berechnung des Gewichtes kann ohne Anwendung komplizierter Formeln erfolgen.

Bei diesem Rundschmelzen treten aber besonders beim Silber erhebliche Verluste auf. Auch muß das Umschmelzen oft mehrmals wiederholt werden, bis die Form tadellos wird.

G. F. Goyder[9] war, so weit ich finden konnte, der erste, der ein Verfahren zum Rundschmelzen der Edelmetallkörner in einer Borsäureperle angibt. Diese Methode wurde von J. R. Don[10] angewandt, und später von F. Haber und J. Jaenicke[11] zu hoher Vollkommenheit entwickelt.

Ist die Perle so groß, daß sie sich nicht mehr tadellos rundschmelzen läßt, kann sie auf der Kuhlmannwage oder auf der verfeinerten Nernstwage von Emich[12] gewogen werden. Mit dieser letzten Wage können Wägungen mit einer Genauigkeit von $0{,}1 - 0{,}3\,\gamma$, d. h. $1 - 3 \cdot 10^{-7}$ g ausgeführt werden.

---

[6] Norsk Teknisk Tidsskrift, 10, 13 (1892).

[7] Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 31, 798 (1901).

[8] Zeitschr. f. anal. Chem., 16, 434 (1877).

[9] Chem. News 70, 194, 202 (1891).

[10] J. R. Don, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 27, 564 (1897), Ref. Zeitschrift f. prakt. Geol., 1898, 357.

[11] Zeitschr. f. anorg. Chem., 147, 156 (1925).

[12] Monatsschr. f. Chem., 36, 412 (1915), sowie F. Emich, Methoden der Mikrochemie, Abderhaldens Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, I, 3, Seite 233 ff. F. Emich, Einrichtung und Gebrauch der zu chemischen Zwecken verwendbaren Mikrowagen, Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden 9, S. 55 bis 147 (1919), besonders S. 93 ff.

Die Ermittlung des Gewichtes.

Die Berechnung des Gewichtes der Metallkugeln aus dem Durchmesser erfolgt nach der Gleichung

$$P = \frac{\pi}{6} \varsigma D^3 \qquad (1)$$

worin P das Gewicht, ς die Dichte und D den Diameter der Kugel darstellen. Es ist zweckmäßig, bei Massenbestimmungen das Gewicht für eine bestimmte Dichte als Funktion des Diameters graphisch darzustellen, damit man für jeden Durchmesser das Gewicht gleich ablesen kann. Noch praktischer ist es aber, die Funktion in einem Koordinatensystem mit doppelter logarithmischer Teilung darzustellen. Aus Gleichung (1) erhalten wir:

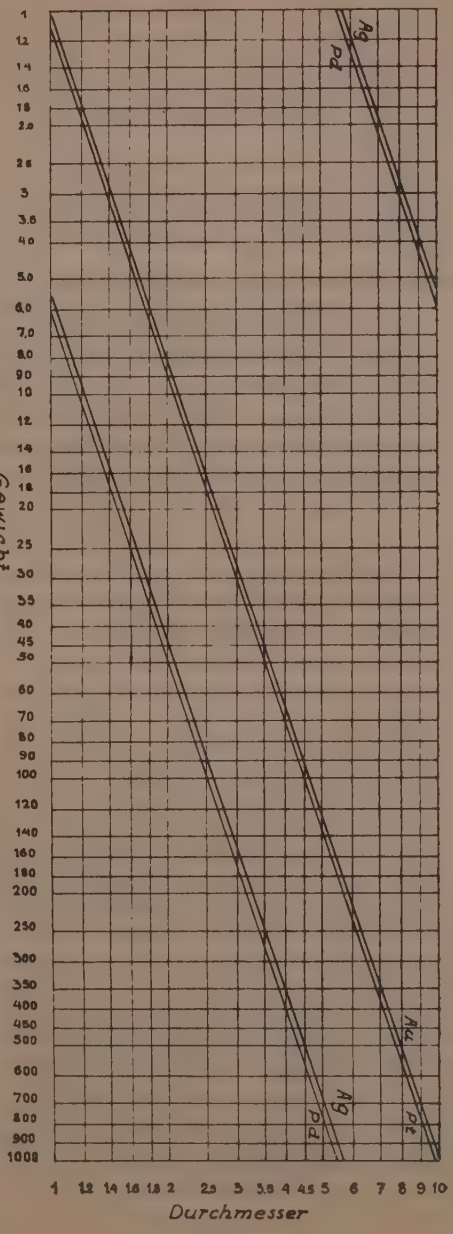
$$\log P = 3 . \log D + \frac{\log \pi}{6} \varsigma \qquad (2)$$

Da $\log \frac{\pi}{6} \varsigma$ eine Konstante ist, wird die Funktion mit logarithmischer Teilung beider Koordinatenachsen eine gerade Linie darstellen. Bezeichnet die X-Achse das Gewicht, die Y-Achse den Diameter, so ist der Tangens des Winkels, den die Gerade mit der X-Achse bildet, gleich $^1/_3$, entsprechend dem Umstand, daß der Diameter in das Gewicht mit der dritten Potenz eingeht. Der Schnittpunkt der Geraden mit der X-Achse wird von der Größe des konstanten Gliedes $\log \frac{\pi}{6} \varsigma$ bestimmt, und wir erhalten für verschiedene Dichten eine Schar paralleler Kurven.

In Figur 1 sind derartige Kurven für Silber, Gold, Palladium und Platin eingezeichnet. Dabei wurden für die Dichten die Zahlen $\varsigma Ag = 10{,}5$, $\varsigma Au = 19{,}33$, $\varsigma Pd = 11{,}8$, $\varsigma Pt = 21{,}48$ in die Gleichung (2) eingesetzt.

Die Fehlergrenze bei der Bestimmung des Gewichtes aus dem Durchmesser.

Die mikroskopische Ausmessung der Edelmetallperlen muß mit größter Sorgfalt erfolgen, denn wie die Gleichung (1) lehrt, ändert sich das Gewicht mit der dritten Potenz des Diameters. Um den Fehler bei der Bestimmung des Diameters zu verringern, arbeiten wir deshalb mit möglichst starker Vergrößerung. Hier wird aber sehr bald eine praktische Grenze gesetzt. Erstens besitzt die Edelmetallperle selten theoretische Kugelform, weshalb das Bild, das wir im Mikroskop betrachten, nicht eine theoretische



Figur 1.

Berechnung des Gewichtes von Kugeln aus dem Durchmesser, mit logarithmischer Teilung beider Koordinatenachsen.

Kreisfläche darstellt. Aus demselben Grund liegt der Umriß des „Kreises" nicht immer in einer Ebene, weshalb die Kreislinie nicht gleichzeitig überall scharf gesehen werden kann. Es ist schon deshalb zwecklos, die Genauigkeit der Ablesung über eine gewisse Grenze hinauszutreiben.[13]

Theoretisch gibt es zwar keine Grenze der erreichbaren Vergrößerung; wir müssen aber die mögliche Vergrößerung nicht mit der Auflösungsgrenze verwechseln. Nach E. M. Nelson[14] ist das praktische Auflösungsvermögen gleich $2\,\frac{N.\,A.}{1.3\,\lambda}$, wo N. A. die numerische Apertur, λ die Wellenlänge darstellt. E. M. Chamot[15] gibt die Größe des kleinsten Partikels, das im durchfallenden Licht klar gesehen werden kann, zu 0,2 μ an. Wir können also nicht hoffen, die Ausmessung mit größerer Genauigkeit durchführen zu können, als ± 0,2 μ. W. A. Rogers[16] gibt auch an, daß es unmöglich ist, Längenmessungen mit größerer Genauigkeit als ± 0,2 μ auszuführen.

Nach M. D. Ewell[17] werden aber bei einer Serie von Messungen Werte erhalten, die untereinander um weniger als 0,1 μ differieren, ja unter ganz besonders günstigen Bedingungen um weniger als 0,05 μ. Die Genauigkeitsgrenze ist natürlich von dem Auflösungsvermögen des angewandten Objektivs abhängig. Nach Chamot[18] werden mikrometrische Messungen, bei mäßiger Vergrößerung ausgeführt, in der Regel genauer, als die bei sehr großer Vergrößerung ausgeführten.

Soll die größtmögliche Genauigkeit der Ausmessung erreicht werden, arbeitet man am besten mit einem Mikrometer-Okular.[19]. Der Wert eines Skalenteils wird für die verwendeten Objektive durch Vergleich mit einer Objekt-Mikrometer-Skala ermittelt. Am

---

[13] Bei sehr kleinen Perlen ($D < 20\,\mu$), wo die theoretische Kugelform annähernd erreicht ist, wird man die größtmögliche Genauigkeit bei der Ablesung erstreben.

[14] J. Roy. Micro. Soc., 1906, 521.

[15] Elementary Chemical Microscopy, 2. Ed., N. Y., 1921, Seite 17.

[16] Proc. Am. Soc. Micros., 1883, 198.

[17] J. Roy. Micr. Soc., 1910, 537. Vgl. auch E. M. Nelson, J. Roy. Micr. Soc., 1910, 696.

[18] E. M. Chamot, loc. cit., Seite 176. Referiert bei A. Benedetti-Pichler. Diese Zeitschr., 3, 126 (1925).

[19] Eine eingehende Beschreibung der verschiedenen mikrometrischen Meßmethoden findet man bei Chamot, loc cit., Seite 172 ff.

besten arbeitet man mit einem Haarkreuz-Okular und Mikrometerschraube.

Für die praktischen Zwecke bei der hier beschriebenen Methode wurde keine größere Genauigkeit der Ablesung als $\pm$ 0,5 μ angestrebt.

Bei unseren Bestimmungen arbeiten wir mit Objektiv Nr. 7 oder Nr. 9 und Wasserimmersion, und Okular Nr. 4 mit Mikrometereinteilung von R. Fuess, Berlin-Steglitz.

Bei der Ausmessung wurde stets mit parallelem Licht gearbeitet, da beim Einschalten der Kondensorlinse kein so scharfes Bild erhalten werden kann.

Die Perle soll im Zentrum des Gesichtsfeldes liegen, da zu den Seiten Interferenzfarben auftreten, die die Ausmessung stören

Wenn wir die Genauigkeit der Ablesung kennen, können wir die Genauigkeit bei der Bestimmung des Gewichtes berechnen.

Aus der Gleichung

$$P = \frac{\pi}{6} D^3 \varsigma \qquad (1)$$

erhalten wir durch Differenziation für die absolute Genauigkeit von P:

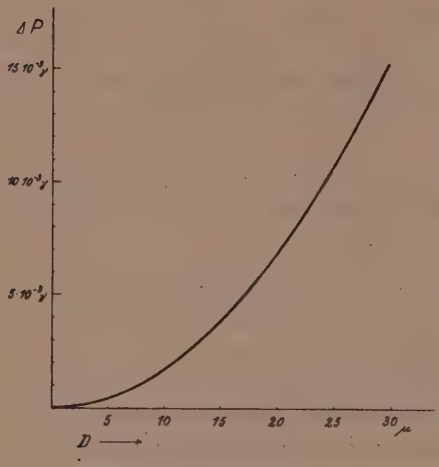
$$d P = d \frac{\pi}{6} D^3 \varsigma = \frac{\pi}{2} D^2 \varsigma . d D \qquad (3)$$

oder da $\frac{\pi}{2} \varsigma . d D$ bei einer gegebenen Genauigkeit der Ablesung $d D$ konstant ist:

$$d P = k . D^2 \qquad (4)$$

Die absolute Genauigkeit ist proportional D^2. Diese Tatsache wird einleuchtender, wenn man überlegt, daß die Genauigkeit bei einer Längenmessung eine Konstante ist und bei einer Flächenbestimmung aus einer Längenmessung proportional einer Länge.

In Figur 2 ist die Fehlergrenze ΔP bei der Ermittlung des Gewichtes einer Platinkugel graphisch dargestellt. Die Genauigkeit der Ablesung ΔD ist gleich 0,5 μ gesetzt. Aus Gleichung (4) geht hervor, daß die Kurve eine Parabel darstellt. Man entnimmt der Kurve die Genauigkeit für einen Kugeldurchmesser von 30 μ $\Delta P = \pm 15 \cdot 10^{-3} \gamma$. Für 40 μ erhalten wir $\Delta P = 27 \cdot 10^{-3} \gamma = \pm 27 \cdot 10^{-9}$ g



Figur 2.

Absolute Genauigkeit ΔP bei der Ermittlung des Gewichtes P einer Platinkugel (Dichte: $\varsigma = 21{\cdot}48$) aus dem Durchmesser D bei gegebener Genauigkeit der Ablesung $\Delta D = 0{\cdot}5\,\mu$.

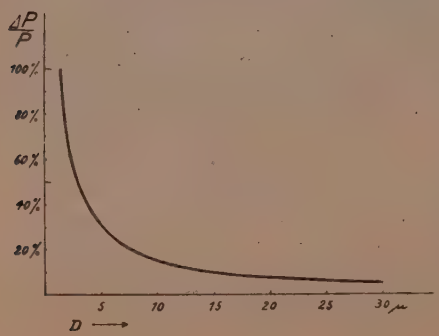
Uns interessiert aber die relative Genauigkeit mehr als die absolute. Aus den Gleichungen (1) und (3) erhalten wird die relative Genauigkeit:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\pi D^2 \varsigma}{2P} dD = \frac{3 . dD}{D} \qquad (5)$$

oder, da $3 . dD$ bei gegebener Genauigkeit der Ablesung dD konstant ist,

$$\frac{dP}{P} = \frac{k}{D} \qquad (6)$$

Die relative Genauigkeit ist umgekehrt proportional D. In Figur 3 ist die Gleichung (6) graphisch dargestellt, wobei $\Delta D = 0{,}5\,\mu$ ge-



Figur 3.

Relative Genauigkeit $\frac{\Delta P}{P}$ bei der Ermittlung des Gewichtes einer Platinkugel (Dichte: $\varsigma = 21{\cdot}48$) aus dem Durchmesser D bei gegebener Genauigkeit der Ablesung $\Delta D = 0{\cdot}5\,\mu$.

setzt wurde. Die relative Genauigkeit $\frac{\Delta P}{P}$ ist in Prozenten angegeben. Die Kurve stellt eine Hyperbel dar. Man bemerkt, daß die relative Genauigkeit erst bei einem Durchmesser von 6 μ, d. h. 12.d D 25% beträgt und nimmt mit steigendem Durchmesser langsam ab. Bei 30 μ beträgt sie immer noch 5%, bei 40 μ etwas weniger als 4%.

Die Untersuchung von Gesteinen.

Handelt es sich um die Bestimmung der Edelmetalle in einem Gestein oder Mineral, wird das feinstgepulverte Material wie bei der üblichen dokimastischen Methode mit einer Bleiverbindung verschmolzen. Da die Möglichkeit besteht, daß das Edelmetall gediegen als Flitter im Gestein verteilt vorliegen könnte, wird das Material nicht gesiebt, sondern im Achatmörser nur feinst verrieben. Kleine duktile Metallflitter könnten beim Verreiben flachgedrückt und beim Absieben zurückgehalten werden. In der ersten Mitteilung wurde die folgende Zusammensetzung der Schmelze angegeben:

Gesteinsprobe	1 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	2 g
Borax, geschmolzen, gepulvert	2 g

Diese Zusammensetzung hat sich in den meisten Fällen bewährt. Bei eisenoxydreichen Materialien empfiehlt es sich, noch Quarzpulver hinzuzufügen, und wir geben der Schmelze die folgende Zusammensetzung, die sich auch bei Nickelerzen, Pyriten usw. bewährt hat:

Gesteinsprobe	1 g
Quarzpulver	1 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	4 g
Borax, geschmolzen, gepulvert	3 g

Bei sehr schwer schmelzbaren Gesteinen kann die Quarzmenge noch weiter erhöht werden, und die Menge der Probe verkleinert.

Es ist selbstverständlich, daß sulfidische und arsenhaltige Erze vorher geröstet werden müssen.

Die Edelmetallgehalte vieler Gesteine sind oft so gering, daß man bei einer Einwage von 1 g die erhaltenen Perlen oft schwer

verarbeiten kann. Ich habe es deshalb vorgezogen, mit 2 g Material zu arbeiten und der folgenden Zusammensetzung der Schmelze:

Gesteinsprobe	2 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	4 g
Borax, geschmolzen, gepulvert	3 g

Bei einzelnen Mineralien mit großen Edelmetallgehalten kann man natürlich weit geringere Einwagen verwenden. Bruchteile eines Milligrammes von einem Mineral mit einigen Prozenten Edelmetall genügt für die quantitative Bestimmung derselben.

Sämtliche Reagenzien müssen möglichst edelmetallfrei sein. Eine Prüfung verschiedener Bleipräparate ergab die in Tabelle I zusammengestellten Zahlen.[20] Es wurde stets mit Bleiacetat p. a., gearbeitet und Blei „Kahlbaum" in Stangen. Wünscht man für gewisse Zwecke die Bleipräparate noch weiter zu reinigen, kann dies durch Elektrolyse[21] oder durch längeres Erwärmen einer Bleiacetatlösung mit Thioessigsäure[22] erfolgen.

Tabelle II enthält die Silbergehalte einiger in Frage kommender Reagenzien. Man bemerkt, daß Borax, p. a., von Kahlbaum die zehnfache Menge Silber von der des Präparats der Gold- und Silberscheideanstalt aufweist; es ist möglich, daß das Schmelzen des reinsten Borax in Silberschalen erfolgt, wobei eine geringe Menge Silber in Lösung geht. L. Wagoner hat auch in den meisten Reagenzien Silber gefunden, so findet er im Natriumcarbonat, krist. (Merck) $3 \cdot 10^{-6}$ g pro g, in KCN $2{,}605 \cdot 10^{-6}$ g Ag und $0{,}147 \cdot 10^{-6}$ g Au pro g.

Das Schmelzen der Probe und Abtreiben des Bleis erfolgt genau nach dem in der ersten Mitteilung angegebenen Verfahren.

Beim Herauspräparieren der kleinen Edelmetallkörner diente ein stereoskopisches Präpariermikroskop von Zeiß[23] mit Dermatoskopgestell. Wir arbeiteten mit einem Okularpaar Huygens 7 x oder 15 x, und Objektivpaar 6, wobei mit einem Objektabstand von

---

[20] Ueber Edelmetallgehalte verschiedener Bleipräparate vergleiche F. Haber, J. Jaenicke, F. Matthias, Zeitschr. f. anorg. Chem., 153, 181 (1926), Berichte, 59, 1641 (1926).

[21] L. Wagoner, l. c. konnte den Silbergehalt des Bleis durch Elektrolyse auf $0.047 \cdot 10^{-6}$ g pro g. herabdrücken.

[22] F. Haber und J. Jaenicke, Zeitschr. f. anorg. Chem., 147, 162 (1925).

[23] Karl Zeiß, Druckschrift Mikro, 375 (1925), Seite 10.

Tabelle I.

Nr.	Probe	Unter-sucht	Ag in 1 g
1	Probierblei, unbekannter Herkunft (von der Firma Nerlien in Oslo bezogen)	1·25 g	$5{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ g
2	Probierblei, gekörnt, für Probieranalyse (Kahlbaum)	0·9 g	$7{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ g
3	Blei „Kahlbaum" in Stangen	5 g	$0{\cdot}011 \cdot 10^{-6}$ g
4	Probierblei in Kugeln (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.)	2 g	$0{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$ g
5	Dasselbe, andere Probe	2 g	$0.84 \cdot 10^{-6}$ g
6	Dasselbe, andere Probe	2 g	$1{\cdot}29 \cdot 10^{-6}$ g
7	Bleiglätte für Probieranalyse (von Nerlien bezogen)	2 g	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ g
8	Bleiglätte für Probieranalyse, andere Probe	2 g	$1.7 \cdot 10^{-6}$ g
9	Bleiglätte für Probierzwecke (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt)	100 g	$4{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$ g + $0{\cdot}061 \cdot 10^{-6}$ g Au
10	Bleiacetat, krist., D. A. B. 5 (Merck)	2 g	$0{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$ g
11	Bleiacetat, p. a. (Merck)	2 g	$0{\cdot}09 \cdot 10^{-6}$ g
12	Bleiacetat, p. a. (Merck)	2 g	$0{\cdot}0035 \cdot 10^{-6}$ g
13	Bleiacetat, p. a. (Merck)	2 g	$0{\cdot}006 \cdot 10^{-6}$ g
14	Bleiacetat, p. a. (Kahlbaum)	10 g	$0{\cdot}0027 \cdot 10^{-6}$ g

Tabelle II.

Nr.	Probe	Unter-sucht	Ag in 1 g
1	Kalium-Natriumcarbonat, p. a. (Kahlbaum)	4 g	$0{\cdot}009 \cdot 10^{-6}$ g
2	Borax, geschmolzen, p. a. (Kahlbaum)	4 g	$0{\cdot}31 \cdot 10^{-6}$ g
3	Borax, geschmolzen, gepulvert (von der Firma Nerlien in Oslo bezogen)	4 g	$0{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ g
4	Borax, geschmolzen, gepulvert (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt)	4 g	$0{\cdot}036 \cdot 10^{-6}$ g

32 mm eine Vergrößerung von 42, bzw. 90 erreicht wird, mit einem Sehfeld von 3,2, bzw. 1,4 mm. Für die Präparation wurden angeschliffene Nähnadeln verwendet. Es ist darauf zu achten, daß die Präparation nicht trocken erfolgt, und daß die Schlackenschicht während dem Präparieren durch Abwischen mit Benzol von dem aus der Nadel stammenden Stahlstaub von Zeit zu Zeit gereinigt wird.

Bei der Bestimmung des Silbers hat man ganz besonders darauf zu achten, daß die Porzellanschale beim letzten Abtreiben sofort nach dem Blick gekühlt wird, damit keine Verluste auftreten. Das Rundschmelzen des Silberkornes in der Borsäure perle hat auch möglichst rasch zu erfolgen, da das Silber bei der Temperatur der Gebläseflamme sich in Borsäure rasch löst.

Die Bestimmung des Goldes neben Silber kann, falls die Silbermenge nicht sehr groß ist, durch Vergleich der Farbe des Kornes mit einem Korn von bekanntem Gehalt[24] erfolgen. Bei sehr kleinen Mengen ist die Methode unzuverlässig. Die Trennung des Silbers vom Gold in der Gold-Silberperle bewirken Haber und Jaenicke auf nassem Wege mit Salpetersäure[25] oder durch eine verlängerte Kupellation unter Zusatz von Borax in kleinen Mengen.[26] Wir führen die Trennung in der Borsäureperle in ganz derselben Weise aus, wie in der ersten Mitteilung für die Trennung des Silbers vom Platin beschrieben wurde.

Die Bestimmung des Goldgehaltes kann auch durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes erfolgen. Haber und Jaenicke[25] messen die Fallgeschwindigkeit in Paraffinöl von Gold-Silberperlen mit einem Durchmesser größer als $30 \cdot 10^{-4}$ cm und berechnen nach der Stokesschen Formel die Dichte.

Bei so großen Perlen, daß eine Abwägung auf der Kuhlmannwage erfolgen konnte, wurde versucht, aus dem gemessenen Durchmesser und dem Gewicht den Goldgehalt zu berechnen. Die Methode versagt aber bei einem Goldgehalt der Perle von weniger als 10%, da die Ausmessung derartig großer Perlen nicht genügend

---

[24] V. Goldschmidt, Zeitschr. f. anal. Chem., 16, 449 (1877), 17, 147 (1878).

[25] F. Haber und J. Jaenicke, Zeitschr. f. anorg. Chem., 147, 167 und 168 (1925).

[26] F. Haber, Zeitschr. f. angew. Chem., 40, 303 (1907), besonders Seite 310.

genau erfolgen kann, und das Rundschmelzen in der Borsäureperle ebenfalls schwierig wird.

Es kam in solchen Fällen eine chemische Trennung zur Anwendung. Die Perle wurde auf einem kleinen Uhrglas mit Salpetersäure, die vorher zwecks Entfernung der letzten Spuren Salzsäure über Silbernitrat destilliert war, behandelt. Die Salpetersäure wird nach beendigter Reaktion mit einer Kapillare entfernt, und die zurückbleibenden Goldflitter mit wenig Quecksilber amalgamiert.[27] Die Quecksilberkugel wird in einem Tiegel aus unglasiertem Porzellan mit edelmetallfreiem Blei zusammen abgetrieben, worauf die zurückbleibende Goldperle in üblicher Weise in Borsäure rundgeschmolzen und gemessen wird.

Die Trennung des Silbers vom Gold durch Salpetersäure kann auch auf dem Objektglas auf einem winzigen Stückchen Filtrierpapier erfolgen.[28]

Liegt der Verdacht vor, daß so große Goldmengen vorhanden sind, daß sie auf der Kuhlmannwage zur Wägung gebracht werden können, beispielsweise bei einem aus einer größeren Schmelze im Sandtiegel erhaltenen Edelmetallkorn, wurde die Trennung in einem Porzellantiegel unter Anwendung des Porzellanfiltrierstäbchens nach Emich[29] durchgeführt. Der Tiegel wird zuerst mit dem Filtrierstäbchen leer gewogen, darauf mit der Silber-Goldperle und zum Schluß nach erfolgter Reaktion und Absaugen des Silbernitrats. Man erhält also durch drei Wägungen sowohl den Silber- als den Goldgehalt der Perle. Es ist selbstverständlich, daß diese Methode nur dort zur Anwendung kommen kann, wo eine Genauigkeit der Abwägung von $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ genügt. Das Verfahren dürfte aber eine wertvolle Ergänzung zu der üblichen dokimastischen Methode darstellen.

---

[27] Das Quecksilber muß vorher durch Destillation von Gold und Silber befreit werden. Es sei hierüber auf die Arbeiten von G. A. Hulett, Phys. Rev., 33, 309 (1911), K. A. Hofmann, Naturw., 12, 921 (1924), F. H. Riesenfeld und W. Haase, Berichte, 58, 2828 (1925), E. Tiede, A. Schleede und F. Goldschmidt, Naturw., 13, 745 (1925), A. Miethe und H. Stammreich, Zeitschr. f. anorg. Chem., 147, 368 (1925), sowie F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias, Zeitschrift f. anorg. Chem., 153, 177 (1926), hingewiesen.

[28] Vgl. dazu auch F. Haber und J. Jaenicke, l.c.

[29] F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., Seite 86 (München 1926). E. Schwarz-Bergkampf, Zeitschr. f. anal. Chem. 69, 321 (1926).

Die Trennung des Silbers vom Platin erfolgte, wie in der ersten Mitteilung beschrieben, in der Borsäureperle, nachdem eine große Reihe von Versuchen, die Scheidung des Silbers vom Platin durch verlängerte Kupellation zu erreichen, nicht zum Ziele geführt hatten. Bei den tieferen Temperaturen kann das Platin-Silberkorn nicht zum Schmelzen gebracht werden, weshalb das Silber von der festen Legierung teilweise verdampft, teilweise von der umgebenden Schlacke aufgenommen wird, aber auch zu einem großen Teil im Edelmetallkorn zurückbleibt. Geht man mit der Temperatur höher, so finden Verluste an Platin durch Verdampfen statt.[30]

In Tabelle 3 sind einige Zahlen, die beim Auflösen des Silbers einer Platin-Silberperle durch die Borsäure erhalten wurden.[31]

Tabelle III.

0·75 . 10^{-6} g Pt, 0·56 . 10^{-6} g Ag.

Behandlung	Diameter	Bemerkung
In der Schlacke im auffallenden Licht	65 . 10^{-4} cm	Krist. Gefüge
In der Schlacke im durchfallenden Licht (herauspräpariert)	71 . 10^{-4} cm	Krist. Gefüge
Nach $^1/_2$ Minute in Borsäure	59 10^{-4} cm	Glatt, rund
„ 1 „ „ „	51 . 10^{-4} cm	„ „
„ 1 „ „ „	47 . 10^{-4} cm	„ „
„ 1 „ „ „	41 . 10^{-4} cm	Krist. Gefüge
„ 1 „ „ „	41 . 10^{-4} cm	Schwach deform.

Es kommt mitunter vor, daß in der Umgebung der Platin-Silberperle violettrote Schlieren auftreten. Diese Schlieren wurden sowohl bei synthetischen Platin-Silberperlen als bei einigen aus gewissen Olivinsteinen erhaltenen beobachtet. Das Auftreten dieser Schlieren ist etwas von der Temperatur beim Abtreiben des letzten Bleirestes abhängig und wird besonders dann, wenn die Porzellan-

[30] Ueber die Gewichtsverluste beim Glühen des Platins sei auf die Arbeiten von G. Burgeß und R. G. Waltenberg, Journ. Wash. Acad. Sci., 6, 365 (1916); Journ. Ind. Eng. Chem., 8, 487 (1916) hingewiesen. Ein Gehalt an Iridium soll die Glühverluste erhöhen, während sie durch einen Rhodiumgehalt herabgesetzt werden.

[31] Weitere Beleganalysen vgl. Zeitschr. f. anorg. Chem., 161, 1 (1927).

schale nicht sofort nach dem Blicken von der Flamme entfernt wird, beobachtet.

Eine Ermittlung des Platingehaltes der Platin-Silberperle aus der Farbe und Struktur des Kornes sowie aus der Farbe der Kapellengrube, wie sie von K. Wagenmann[32] in Vorschlag gebracht wurde, ist bei diesen kleinen Perlen völlig ausgeschlossen. Auch bei größeren Mengen dürfte es unzulässig sein, die Farbe der Kapellengrube für eine quantitative Bestimmung heranzuziehen, da die Farbe in hohem Maße von den unedlen Metallen, die während des Treibens verschlackt werden, beeinflußt wird. C. Krug[33] hat zeigen können, daß die Struktur des Kornes auch nicht für den Platingehalt als maßgebend angesehen werden darf.

Ist der Durchmesser der Perle größer als 50 μ, genügt es nicht, daß man sich von der Gewichtskonstanz nach einem Erhitzen von einer Minute in der Borsäureperle überzeugt, denn die Silbermenge, die pro Minute herausgelöst wird, ist so gering, daß sie sich bei einem so großen Volumen am Durchmesser schwer bemerkbar macht.[34]

Man muß sich jedesmal nach dem Abtreiben des Silbers davon überzeugen, daß die Perle in Salpetersäure unlöslich ist.

Wenn das Silber völlig herausgelöst ist, wird die Platinperle manchmal stark korrodiert, indem die letzten Silberreste aus der bereits erstarrten Perle herausgelöst werden. Das Bestimmen des Gewichtes aus dem durch Ausmessen gefundenen Durchmesser führt deshalb zu etwas zu hohen Werten.

Es empfiehlt sich daher, die Platinperle mit einer bekannten Goldmenge zu legieren (etwa 50% Au), wodurch der Schmelzpunkt so stark herabgedrückt wird, daß die Perle in der Borsäure am Gebläse schmilzt.[35] Man wird dabei am zweckmäßigsten so vorgehen, daß die Platinperle mit einer abgewogenen Menge Blei von

---

[32] Metallurgische Studien über deutsche Platin- (Silber-, Gold-) Vorkommen, Abhandlungen aus dem Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen, Band II, Heft 4 (1919).

[33] R. Gans, C. Krug, E. Heuseler, Mitt. aus den Laboratorien der Preuß. Geol. Landesanstalt, Heft 3 (1922).

[34] Ueber die absolute Genauigkeit bei der Bestimmung des Gewichtes aus dem Durchmesser sei auf einen früheren Abschnitt dieser Mitteilung verwiesen.

[35] Ueber die Erstarrungskurve von Gold-Platin-Legierungen vgl. F. Doerinckel, Zeitschr. f. anorg. Chem., 54, 347 (1907).

bekanntem Goldgehalt zusammen abgetrieben wird, und weiter verarbeitet, wie oben beschrieben.

Die Bestimmung des Palladiums kann in ganz derselben Weise erfolgen, wie für Platin beschrieben wurde. Nach Versuchen von Frau Mimi Johnson wurden zugesetzte Mengen Palladium von der Größenordnung $0{,}2 - 2 \cdot 10^{-6}$ als Lösung zu einer Schmelze der üblichen Zusammensetzung quantitativ wiedergefunden.[36] Dabei ist zu bemerken, daß das Palladium hartnäckig erhebliche Mengen Blei zurückhält, unter Umständen bekommt man beim ersten Rundschmelzen in der Borsäureperle ein um 50% erhöhtes Resultat. Das Volumen der Perle nimmt aber bei fortgesetztem Erhitzen in Borsäure rasch ab, um in den meisten Fällen beim Herauslösen des letzten Bleirestes zu kristallisieren oder ein korrodiertes Aussehen anzunehmen. Bevor der letzte Bleirest völlig herausgelöst ist, bemerkt man ein charakteristisches Aussehen der Perle, die dunkel metallisch glänzend und wie schwarz bestäubt aussieht, etwa wie die Spitze einer gehärteten Nähnadel. Das Aussehen der Perle nach dem Herauslösen des letzten Bleirückstandes hängt etwas von der Größe der Perle und von der Temperatur der Gebläseflamme ab. Die beim Erstarren erfolgende geringfügige Deformation stört die Ausmessung nicht so stark wie beim Platin, aber auch hier ist eine Legierung mit Gold zu empfehlen, wobei eine größere Präzision erreicht werden kann.

Daß die Palladiumperle so große Mengen Blei zurückhält, dürfte vielleicht damit zusammenhängen, daß die Verbindungen des Bleis mit Palladium besonders stabile feste Lösungen mit dem Palladium zu bilden vermögen.[37]

Bereits Deville und Debray,[38] von denen die Bestimmung der Platinmetalle auf trockenem Wege herrührt, fanden, daß die Platinmetallkörner Blei zurückhielten. Man treibt sie deshalb stets beim üblichen dokimastischen Verfahren mit Silber, oder noch

[36] Sehr bequem lassen sich kleine Flüssigkeitsmengen von 1—10 mg in Kapillaren auf der Kuhlmannwage abwägen. Man arbeitet dabei viel genauer als beim Abmessen der Flüssigkeit mit der Pipette.

[37] Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Blei vgl R. Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52, 347 (1907). Ueber feste Lösungen und Verbindungen von Metallen untereinander im allgemeinen vgl. A. Westgren u. G. Phragmén, Koll. Zeitschr. 36, 86 (1925); Phil. Mag. 1, 311 (1925).

[38] Ann. Chim. Phys. [3], 56, 385 (1859).

besser mit Gold, und etwas Blei zur vollständigen Entfernung des Bleies erneut ab.

Nach den Untersuchungen von W. Truthe[39] über das Verhalten der Plantinmetalle zu Silber und Gold bei Treibhitzen von 1100 — 1200° halten die Palladium-Silber- und Palladium-Goldkörner beim Treiben die größten Bleimengen zurück.

Diskussion der Fehlerquellen.

Die Möglichkeit, daß größere Mengen Platin in der Schlacke zurückbleiben sollten, ist von K. Wagenmann[40] diskutiert worden, und er konnte auch zeigen, daß der Fehlbetrag mit zunehmender Menge des vorhandenen Eisenoxyds größer wird. Bei seinen Versuchen betrug der Fehlbetrag für Platin im ungünstigsten Fall — 8%, für Silber — 6,9% und für Gold — 64,5%. Die Fehler, die durch Zurückhalten des Edelmetalls durch die eisenoxydreiche Schlacke entstehen können, sind also nur beim Gold erheblich.

Es wurde untersucht, ob Gold oder Platin durch eisenoxydreiche Schlacken zurückgehalten werden, indem eine bekannte Menge des Edelmetalls in wäßriger Lösung oder in Form von edelmetallhaltigem Blei zu einer Schmelze folgender Zusammensetzung zugesetzt wurde:

Ferrioxyd	1 g
Quarz	1 g
Bleiacetat, p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	4 g
Borax	3 g

Es konnte bei allen Versuchen bis auf einige wenige zufällige geringe Verluste die zugesetzte Edelmetallmenge zurückgewonnen werden. Auch bei Schmelzen, wo das Gestein durch eine synthetische Mischung von SiO^2, Mg O und FeO (als Fe_2O_3 + Fe zugesetzt) in den Mengenverhältnissen, wie sie in den Olivinkristallen gewöhnlich vorkommen, ersetzt war, konnten keine bedeutenden Verluste des zugesetzten Goldes und Platins festgestellt werden.

Eine weitere Fehlerquelle bildet die Möglichkeit, daß fremdes Edelmetall während der Untersuchung in die Analyse hineinkommen kann. Bekanntlich hat diese Tatsache früher zu manchen Trug-

[39] Zeitschr. f. anorg. Chem., 154, 413 (1926).

[40] Loc. cit.

schlüssen Anlaß gegeben. Gans, Krug und Heuseler[41] konnten im geglühten Laboratoriumsstaub der Preußischen geologischen Landesanstalt 0,003 — 0,005% Platin nachweisen. Danach sollte in einem Milligramm 0,03 — 0,05 . 10-6 g Platin vorhanden sein; das ist eine Größenordnung, die bei unseren Versuchen das Resultat vollständig verfälschen kann. Die Analysen sollten deshalb ausschließlich in mit Platin nicht verseuchten Räumen ausgeführt werden. In ihren Arbeiten weisen auch Haber, Jaenicke und Matthias[42] darauf hin, daß die meisten Materiale goldhaltig sind, sogar Glas, das nach ihren Versuchen 10-9 g Gold und 0,26 — 0,56 . 10-6 g Silber pro Gramm enthält.

Die Bestimmung der Edelmetalle in Lösungen.

Ueber die Bestimmung des Goldes und Silbers im Meerwasser verweise ich auf die ausführlichen Literaturangaben bei F. Haber.[43] F. Haber und J. Jaenicke haben gefunden, daß das Ausfällen geringer Mengen von Gold unter gleichzeitigem Ausfällen eines Adsorbens erfolgen muß. Am besten wird das Gold als Sulfid mit Bleisulfid zusammen gefällt.[44] K. Friedrich[45] reduziert zur Fällung des Goldes in Salzsolen mit Zink und Salzsäure, wobei dem Zink etwa 1% Probierblei beigemischt ist. Nach dem Auflösen des Zinks bleibt das Gold am Blei absorbiert und kann nach dem Abtreiben des Bleies bestimmt werden.

Diese Methode ist auch von H. Koch[46] verwendet worden.

Wir versuchten das Gold aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Bleiacetat zu fällen.[47] 0,1 g Bleiacetat wurde in 100 ccm 1% Essigsäure gelöst und 2,56 . 10-6 g Au als Lösung zugesetzt. Die Lösung wurde auf Wasserbadtemperatur erwärmt und die Fällung mit Schwefelwasserstoff langsam vorgenommen bis zum Erkalten der Flüssigkeit.

Die vollständig klare Flüssigkeit wurde durch ein Filter von Schleicher & Schüll, Marke: Blauband, filtriert und bei 110° getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlags wurde vom Filter

---

[41] Loc. cit.
[42] Loc. cit., S. 169.
[43] Zeitschr. f. angew. Chem., 40, 303 (1927).
[44] F. Haber und J. Jaenicke, loc. cit.
[45] Metallurgie, 3, 586 (1906).
[46] Kolloid. Zeitschr., 22, 1 (1918).
[47] Die Versuche wurden von Frau Mimi Johnson ausgeführt.

entfernt, das Filter in einem unglasierten Porzellantiegel verascht, die Hauptmenge wieder hinzugefügt und unter Zusatz von 1,5 g Bleiacetat und etwas Borsäure abgetrieben. Die zurückgewonnene Goldmenge schwankte zwischen $2{,}10 \cdot 10^{-6}$ g und $1{,}60 \cdot 10^{-6}$ g.

Um zu finden, wo diese zum Teil erheblichen Verluste eingetreten waren, wurde in gleicher Weise $21{,}2 \cdot 10^{-6}$ g Au gefällt. Es wurde bei mehreren Analysen $17{,}6 - 17{,}9 \cdot 10^{-6}$ g wiedergefunden. Jetzt wurde zu dem Filtrat dieser Fällungen 0,1 g Bleiacetat gesetzt und wiederum mit Schwefelwasserstoff gefällt und behandelt wie oben. Im Filtrat war noch $0{,}27 - 0{,}31 \cdot 10^{-6}$ g Au vorhanden oder etwa 1,5 % der zugesetzten Menge. Die Hauptverluste müssen demnach beim Veraschen eingetreten sein.

Haber und Jaenicke[48] erhielten theoretische Werte, wenn sie den Bleisulfidniederschlag in dem zum Abtreiben bestimmten Tiegel direkt hineinzentrifugierten. Ueber nähere Einzelheiten bei diesem Verfahren muß auf das Original verwiesen werden.

Es wurde versucht, das Palladium in ganz ähnlicher Weise wie das Gold aus einer einprozentigen Essigsäurelösung zu fällen. Dabei wurde $2{,}06 \cdot 10^{-6}$ g Pd zugesetzt und bei drei Versuchen:

$2{,}05 \cdot 10^{-6}$ g Pd
$2{,}10 \cdot 10^{-6}$ g Pd
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$ g Pd

wiedergefunden.

Hier treten also die beim Gold beobachteten Verluste beim Veraschen nicht ein. Die Verluste beim Gold sind vielleicht in seiner Flüchtigkeit begründet. Es ist möglich, daß die Verluste durch Arbeiten mit einer etwas größeren Menge Bleisulfid stark herabgedrückt werden können. Es empfiehlt sich, beim Abtreiben von größeren Bleisulfidmengen statt Bleiacetat Bleioxyd oder Carbonat zuzusetzen. Bleicarbonat kann man aus dem reinen Bleiacetat duch Fällen mit Ammoncarbonat einfach darstellen.

Die vorliegende Untersuchung wurde großenteils für Mittel von „Statens Raastoffkomitee" (Vorsitzender: Prof. Dr. V. M. Goldschmidt) durchgeführt.

[48] Loc. cit.

Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabriksbetriebe.

Von A. Meixner und F. Kröcker.

(Aus dem Analytischen Laboratorium der J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst am Main.)

Es dürfte für weite Kreise interessant sein, auch einmal aus der Praxis des Fabriksbetriebes zu erfahren, wie sich dieser mit der in der wissenschaftlichen Literatur so viel gerühmten Pregl-schen quantitativen Mikroanalyse zurechtgefunden hat. Es sei vorausgeschickt, daß sie sich seit ihrer Einführung vor fünf Jahren in unserem organisch-analytischen Laboratorium in vielen Tausenden von Analysen vorzüglich bewährt hat durch ihre Sicherheit, Genauigkeit und Substanzersparnis, die einerseits auch bei uns erst viele Arbeiten ermöglicht hat und anderseits durch Verkleinerung von wertvollen Ansätzen bei systematischen Arbeiten auch indirekt zu großen Ersparnissen führte. Im folgenden sei im einzelnen über den Ausbau der bei uns hauptsächlich angewandten Methoden berichtet, der vielleicht eine Bereicherung des noch jungen Zweiges der analytischen Chemie darstellt. Bei der Subtilität der Arbeitsweisen erscheint es, wie Flaschenträger schon angibt,[1] sehr wünschenswert, die Erfahrungen von den verschiedensten Seiten bekanntzugeben.

1. Die Kohlenwasserstoff-Bestimmung.

Von den verschiedenen Methoden, wie die von Dubsky, Müller-Willenberg u. a., hat sich die Original Pregl-sche Apparatur, wie sie in der zweiten Auflage[2] seines Buches angegeben ist, als die für kontinuierlichen Betrieb am geeignetsten erwiesen. Der erforderliche Sauerstoff wird direkt mit Reduzierventil der Bombe entnommen, er hat sich als stets einwandfrei erwiesen. Sind die Bombenventile dicht, was allerdings vielfach nicht der Fall ist, so hält eine 5-Liter-Bombe monatelang vor. Der Luftgasometer wird morgens früh bei geöffneten Fenstern frisch gefüllt und hält bei unserer Dimension (zirka 35 Liter) etwa acht Tage vor. Die Ein-

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1926, S. 722.

[2] Pregl, „Die quantitative org. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923.

stellung der Druckhöhe der Druckregler erfolgt in der Pregl'schen Höhe. Die in die verdünnte Lauge eintauchende Glocke nebst Glasrohr ist bei den käuflichen Apparaten aus gewöhnlichem Glas angefertigt und geht infolgedessen stets in kurzer Zeit unten zu Bruch. Es empfiehlt sich, diese Teile aus einer widerstandsfähigen Glassorte herstellen zu lassen und mit vier kleinen Schnäuzchen zu versehen, damit sich die sonst zu große Glasblase nicht zu weit herauswölbt und vor ihrem Aufsteigen so eine Druckerhöhung bis zu einem halben Zentimeter jeweils ergibt. Bei der Füllung des Verbrennungsrohres erwies sich die neuerdings[3] angegebene Methode, das Bleisuperoxyd auf Asbest zu befestigen, als durchaus vorteilhaft. Die neuere Angabe dagegen, auch das Bleichromat durch Aufschmelzen auf Kupferoxyd zu fixieren, erschien uns weniger vorteilhaft und wir konnten uns gerade von dem Vorteil der geringeren Beanspruchung der Glasrohrwände nicht überzeugen. An Stelle von Tressensilber verwenden wir Silberdrahtnetzrollen. Das Glasrohr selbst ist aus schwerschmelzbarem Jenaer Supremax-Glas angefertigt. Es ist schwer zu erreichen, daß sich die Röhren im kontinuierlichen Betrieb nicht etwas verbiegen. Dies ist jedoch ohne Einfluß auf die Resultate. Ein Versuch, Quarzglasröhren zu verwenden, erwies deren Unbrauchbarkeit für den kontinuierlichen Betrieb, da die Stellen, an denen sich das Halogensilber absetzt, von diesem in kurzer Zeit völlig durchdrungen werden und den Bruch hervorrufen. An Stelle der Hohlgranate haben wir im kontinuierlichen Betriebe die Massivgranate (Messing) vorgezogen.[4] Sie erfordert ja eine größere Aufmerksamkeit, damit die Temperatur innerhalb einiger Grade konstant bleibt, aber die Belästigung durch geringe Mengen Dampfes des in der Hohlgranate siedenden Stoffes, sei es nun Cymol, Dekalin oder eine Petroleumfraktion, ist so schädigend für die im verhältnismäßig kleinen Raum Arbeitenden gewesen, daß wir darauf lieber verzichten. Die Hohlgranaten sind hart gelötet und bei täglich 8½stündiger Erhitzung blieben die Ränder nur selten auf die Dauer dicht. Da zudem die Lüftung eines Mikrolaboratoriums, in dem auch die Wagen aufgestellt sind, ein Problem ist, schien uns im Interesse der Gesundheit das Aufgeben der Hohlgranate erforderlich. Die Absorptionsapparate sind genau nach der Pregl'schen Vorschrift ge-

[3] Pregl, Org. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923, S. 29.
[4] Pregl, Org. Mikroanalyse, 2. Aufl., 1923, S. 38.

halten. Eine geringe Vergrößerung oder Verkleinerung der Durchgänge (Loch in der Vorkammer, Verjüngung der Ansatzröhrchen) ist für die Gewichtskonstanz ohne jede Bedeutung. Diese ist allein abhängig von den sogenannten klimatischen Verhältnissen des Raumes, in dem die Röhrchen gehandhabt werden. Diese Bedingungen sind von allergrößter Bedeutung. Es ist bei der Wahl des Ortes, wo die Arbeiten ausgeführt werden sollen, weniger wichtig auf dessen erschütterungsfreie Lage so sehr zu achten, als wie darauf, daß ein hoher, gut ventilierbarer, trockener Raum zur Verfügung steht, in dem die heiße Luft der Verbrennungsöfen in die Höhe steigen kann, ohne im Laufe des Arbeitstages zu hohem Temperaturanstieg zu führen. Die von uns benutzten Kuhlmannschen Wagen haben sich besonders gut bewährt. So hat sich bei unserer ältesten Wage erst nach sechs Jahren (zirka 36.000 Wägungen) eine Aufarbeitung als nötig erwiesen. Bei ihrer Aufstellung ist als Wichtigstes zu beachten, daß sie von keinerlei strahlender Wärme der im Raume brennenden Oefen getroffen werden kann, wofür wir einen Abstand von mindestens 4 Meter für erforderlich halten. Die Eichung des Blasenzählers und die Durchgangsgeschwindigkeit des Verbrennungsrohres ist nach der Preglschen Vorschrift nicht durchführbar. Für beide Eichungen ist erforderlich, die gesamte Apparatur wie bei vorzunehmender Verbrennung zusammenzubauen und die von der Mariotteschen Flasche abfallende Tropfenzahl ebenfalls in Betracht zu ziehen. Bei der Füllung der Absorptionsapparate ist dem Anfeuchtungsgrade des Natronkalkes besondere Beachtung zu schenken. Wir halten es für unbedingt erforderlich, bei der Anfeuchtung genau reproduzierbare Verhältnisse einzuhalten. Wir verteilen jeweils 10 Gramm Natronkalk auf einem Porzellanschälchen und beträufeln diese mit soviel Kubikzentimeter Wasser, daß ein 15 bis 20 Prozent Feuchtigkeit enthaltendes Produkt entsteht, das natürlich einen Tag vor Gebrauch verschlossen stehen muß, wodurch sich die Feuchtigkeit von selbst gleichmäßig verteilt. Diese Zugabe von Wasser richtet sich nach dem Feuchtigkeitsgehalt des jeweiligen Vorrates an Natronkalk, dessen ursprünglichen Wassergehalt man ermitteln muß. Ist der Natronkalk zu trocken, so wird der Wert für Kohlenstoff zu hoch, ist er zu naß, so wird dieser zu niedrig, obwohl der Kalk in feuchtem Zustande höhere Absorptionsfähigkeit besitzt. Es spielen da Wanderungen kleiner Feuchtigkeitsmengen eine Rolle. Das so gefüllte Absorptionsröhrchen für Kohlensäure, das täglich frisch mit

Natronkalk versehen werden muß, läßt sich in einer von uns erdachten Weise schnell von dem etwas zum Kleben neigenden Material reinigen. Ein dünnwandiges Messingröhrchen von der doppelten Länge des Absorptionsapparates, in den es gerade hineinpaßt, wird durch eine Gummischeibe gesteckt und diese auf eine Saugflasche von 1-Liter-Größe etwa gelegt. Ist die Flasche mit einer Saugleitung verbunden, so wird das geöffnete Natronkalkröhrchen, das am mit Chlorcalcium versehenen Ende durch eine Gummikappe verschlossen ist, über das Messingröhrchen gestülpt und so mühelos entleert. Bezüglich der Behandlung des Chlorcalciums haben wir in gleicher Weise wie Flaschenträger[5] verfahren. Die Analyse dauert etwa 50 bis 55 Minuten, je nachdem sich die Substanz verbrennen läßt. Die Zeit verteilt sich in folgender Weise:

10 Minuten: Einwägen der Substanz (fällt im kontinuierlichen Betrieb in die Zeit, in der 100 Kubikzentimeter Luft durchgespült werden = 18 Minuten).

1 Minute: Abwischen der Absorptionsapparate
10 Minuten: Liegen der Apparate an der Wage.
2 Minuten: Liegen in der geschlossenen Wage (Chlorcalciumröhrchen).
2 Minuten: Wiegen des Chlorcalciumröhrchens.
2 Minuten: Wiegen in der geschlossenen Wage (Na-Kalkröhrchen).
2 Minuten: Wiegen des Na-Kalkröhrchens.

Zusammensetzung und Beginn der Verbrennung:

10 Minuten (bis 12 Minuten): Verbrennen im Sauerstoffstrom.
18 Minuten: Durchsaugen von 100 Kubikzentimeter Luft.
2 Minuten: Abnehmen, Abwischen der Absorptionsapparate hiezu.
10 Minuten: Liegen an der Wage.
2 Minuten: Liegen des Chlorcalciumröhrchens in der geschlossenen Wage.
3 Minuten: Wiegen desselben.
2 Minuten: Liegen des Natronkalkröhrchens in der geschlossenen Wage.
3 Minuten: Wiegen desselben.

50 Minuten.

[5] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1926, S. 719.

Zusammensetzen usw. Beginn der nächsten Analyse.

Diese Zeiten müssen mit außerordentlicher Genauigkeit eingehalten werden. Wie daraus hervorgeht, bleibt für den Analysierenden kaum eine Minute Zeit übrig, seine ganze Aufmerksamkeit auch nur einmal etwas abzuspannen. Diese Arbeit kommt dem Fordschen Betriebe am laufenden Bande gleich. Es ist daher in praxi nicht möglich, in 8½stündiger Arbeitszeit etwa acht Bestimmungen auszuführen, vor allem auch deshalb, weil die meisten Substanzen durch sorgfältiges Zerreiben im Achatmörser oder Vortrocknen und Wägen bis zur Gewichtskonstanz auch noch anderweitig Zeit in Anspruch nehmen. Dazu kommt Neufüllung und Instandhaltung der gesamten Apparatur. Die Lebensdauer eines Verbrennungsrohres soll nach Pregl etwa 200 Verbrennungen betragen. Diese Zahl hat sich in unserer Praxis nicht erreichen lassen. Nach 70 Verbrennungen (soviel werden durchschnittlich in einem halben Monat angefertigt) ist das Rohr stets so unansehnlich und auch unzuverlässig geworden, daß es ersetzt werden muß. Es ist dies wohl auch auf das Konto der vielartigen Substanzen zu setzen, die in einem Betriebe wie dem unsrigen in größerem Maße die Rohrfüllung verbrauchen und durch die Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung verderben, als dies wohl in einem Universitätslaboratorium der Fall sein wird. Die Füllung der Blasenzähler und des Chlorcalciumrohres wird etwa alle Wochen erneuert (Zunahme des letzteren bis 100 mg), während die Neufüllung des Natronkalkes jeden Tag vorgenommen wird, und zwar jeden Nachmittag nach Schluß der Analysenserie. Die Analysenserie beginnt täglich mit einer „Blockanalyse" von Acetanilid. Zeigt sich das Rohr als zuverlässig, so wird zuweilen auch ein über den anderen Tag „geblockt". Es gelingt schon häufiger, daß trotz neugefülltem Rohr und neugefüllten Absorptionsapparaten gleich die erste Analyse richtig wird.

Im folgenden seien die Daten von einigen Tagen aufgeführt:

			C	H
28. Dez. 1925:	alles neu gefüllt (neues Rohr)	Block Acetanilid	71,08%	6,61%
29. Dez. 1925:	„	„	71,27%	6,71%
30. Dez. 1925:	„	„	71,30%	6,90%
31. Dez. 1925:	„	„	71,07%	6,84%
2. Jänn. 1926:	„	„	71,02%	6,64%
6. Jänn. 1926:	„	„	71,25%	6,70%

		C	H
7. Jänn. 1926:	Block Acetanilid	71,29%	6,66%
8. Jänn. 1926:	„ „	71,18%	6,72%
11. Jänn. 1926:	„ „	71,22%	6,75%
12. Jänn. 1926:	„ „	71,14%	6,75%
13. Jänn. 1926:	„ „	71,12%	7,05%
	Theorie Acetanilid	71,07%	6,72%

Acetanilid ist sehr schwierig zu verbrennen, da es nicht im Platinschiffchen verkohlt, sondern herausdestilliert und vorsichtig verdampft werden muß. Geschieht die Verdampfung des herausdestillierten Tropfens zu schnell, so tritt Fehlresultat ein. Nach unserem Dafürhalten empfiehlt es sich, die Einwagen genau zwischen 3,5 und 4,2 mgr zu halten und keinesfalls über diese Menge hinauszugehen.

Unter diesen Kautelen wird nun jede Substanz zweimal verbrannt. Werden übereinstimmende Resultate erhalten, so liegen fast immer richtige Resultate vor. Zuweilen muß auch noch eine dritte Analyse angefertigt werden, je nach Reinheitsgrad oder schwieriger Verbrennbarkeit der Substanz. Sind keine übereinstimmenden Werte zu erhalten, so kann mit Sicherheit angenommen werden, daß kein einheitlicher Körper vorliegt. Außer in häufigen Fällen von Substanzmangel wird bei Schwerverbrennlichkeit, explosiblen Körpern und bei kostbaren Substanzen von der Mikro-Kohlenwasserstoff-Bestimmung gern Gebrauch gemacht.

2. Die Stickstoff-Bestimmung.

Die Stickstoff-Bestimmung, die an und für sich verhältnismäßig einfach ist, kann im kontinuierlichen Betriebe doch große Schwierigkeiten bereiten. An Stelle des von Pregl angegebenen Kipps, mit aus Marmor entwickelter Kohlensäure, bedienen wir uns der Schöllerschen Apparate[8] zur Entwicklung aus geschmolzenem Kalium-Natriumkarbonat. Die Hauptschwierigkeit besteht in der sachgemäßen Füllung dieser Apparate. Zur Verwendung darf nur im Kohlensäurestrom erkaltete Schwefelsäure (1 : 5) kommen; das Kaliumnatriumkarbonat in haselnußgroßen Stücken muß mit geknicktem Glasstab und Glaswolle in geeigneter Weise fixiert sein, und die Apparate müssen mit Kohlensäure aus einem ent-

[8] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1921, S. 586.

lüfteten Kipp vor ihrer eigentlichen Füllung beschickt werden, damit schon von vornherein möglichst alle Luft ausgeschaltet wird. Sind die Apparate richtig gefüllt, so ist schon bereits 5 cm über dem Quecksilber im angeschlossenen Azotometer keine größere Gasblase mehr wahrnehmbar. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist und Mikroblasen vor der Lupe erscheinen, hat es erst Sinn, eine Verbrennung zu beginnen. Die Füllung des Stickstoffbestimmungsrohres geschieht in der von Pregl vorgeschriebenen Weise unter Verwendung von im Wasserstoffstrom reduzierten drahtförmigen Kupferoxyd. Von großer Wichtigkeit ist das zur Einfüllung der Substanz verwendete „feine Kupferoxyd". Dieses darf nicht zu fein sein. Unter allen Umständen muß der durchstreichenden Kohlensäure ein möglichst geringer Widerstand entgegenstehen, da es sonst nicht gelingt, zu Beginn des Versuches alle Luft in der Kälte zu entfernen. Von Bedeutung ist im kontinuierlichen Betriebe ferner, daß zeitweise (bei uns jeden Monat) das im Turnus befindliche Kupferoxyd einer Reinigung unterzogen wird, da durch die Rückstände mancher Körper doch viel Verunreinigungen mit der Zeit eingeschleppt werden. Das Kupferoxyd wird dann mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugefügt ist, ausgekocht. Nach dem Trocknen wird es im Sauerstoffstrom geglüht und dann erst wieder verwendet. Die außerordentlich lästige Erscheinung des Klebens der Blasen auf der Quecksilberkuppe hat sich bis jetzt immer noch mit keiner Manipulation dauernd beseitigen lassen. Die Angabe Pregls, daß dies nur in frisch gefüllten Azotometern im Anfang der Fall sei und dann von einfallendem Kupferoxydstaub beseitigt werde, können wir nicht bestätigen. Die Behandlung der Azotometer ist großer Sorgfalt zu unterwerfen. Nach einiger Zeit zeigt sich die unangenehme Erscheinung des Nachlaufens. Durch die stete Berührung mit der konzentrierten Lauge werden, trotz sachgemäßem Fetten mit unverseifbarem Fett, die Hähne undicht. Man muß Manipulationen vornehmen, um die eingelaufene Lauge hochzudrücken; so ist zu bedenken, daß die erneute Befeuchtung der Wände des Gasraumes mit Lauge wieder längere Zeit zum Ablaufen bedarf (bis zu einer Stunde). Auch in dieser Zeit ist durch Hochstellen der Birne dafür zu sorgen, daß nicht erneut Lauge nachläuft.

Bei normalem Gang der Analyse ist in 1 bis $1^1/_2$ Stunden eine Bestimmung durchzuführen. Auch hiebei werden in kurzen Abständen Blockanalysen angefertigt. (Alle zwei Tage etwa.) Bei Acetanilid mit 10,37% N werden meist folgende Zahlen gefunden:

10,40% N
10,34% N
10,45% N
10,39% N

3. Die Bestimmung des Halogens.

An Stelle der von Pregl angegebenen Platinkontaktsterne verwenden wir eine 9 cm lange Rolle von Platindrahtnetz,[7] die den lichten Raum des Perlrohres ganz ausfüllt und die innigste Berührung der Destillationsprodukte mit dem heißen Platin sichert. Von größerer Bedeutung ist bei der Halogenverbrennung, daß diese in äußerst langsamem Tempo vorgenommen wird. Die Herstellung der halogenfreien Soda muß mit einer etwas größeren Wassermenge, als Pregl angibt, geschehen. Ausspülen und Füllen des Halogensilbers geschieht in Preglscher Weise. Wir ziehen es allerdings vor, beim Ausspülen unter Drehen des Rohres nicht dieses, sondern das Reagensglas zu fixieren. Die Filterröhrchen sind sehr sorgfältig zu präparieren. Wichtig ist ein flotter Durchgang der Flüssigkeit, da auch nur dann ein sicheres Trocknen gewährleistet ist. Konstanz wird erreicht bis auf 1 bis 2 hundertstel Milligramm, was bei Jodbestimmungen nicht unwesentlich ist. Die Verwendung Prausnitzscher Glasfiltrierröhrchen hat sich noch nicht durchführen lassen. Von den Röhrchen, die uns zur Verfügung standen mit Porengröße 5 bis 7 und 7 ließen Nr. 5 bis 7 Halogensilber durch, während die nächste Porengröße viel zu langsam filtrierte. Im übrigen gibt die Perlrohr-Methode bei nicht zu hohen Chlorgehalten zu wenig Klagen Anlaß. Geht jedoch der Chlorgehalt über 50% hinaus, so ist unter allen Umständen der Carius-Aufschluß vorzuziehen.[8] Bei Bromgehalten über 40% ist ebenfalls ein solches Verfahren besser. Jodbestimmungen sind jedoch in Gehalten bis 50% nach Perlrohr richtig geworden. Für Carius-Aufschlüsse hat sich nicht jede Glassorte als brauchbar erwiesen. Einfaches Glas zeigt leicht die Neigung, blind zu werden. Von der aufgerauhten Innenfläche läßt sich dann die Fällung nicht mehr quantitativ herausspülen. Zur Einwage der Substanz verwenden wir nicht mehr beiderseitig offene Schmelzpunktröhrchen, wie Pregl angibt, sondern kleine Jenaer Glasbecherchen (dünnwandig, 1,8 cm Höhe, 0,5 cm lichte

[7] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1926, S. 721.

[8] O. Wagner, Zeitschr. f. angew. Chemie, 1923, S. 494.

Weite mit flachem Boden), die unter allen Umständen eine vorzeitige Berührung der Substanz mit der Salpetersäure verhindern. Ist die Substanz jedoch schon gegen die sauren Dämpfe empflindlich, so wird sie im obenerwähnten Röhrchen im Becherchen stehend in das Rohr gleiten gelassen. Bei Flüssigkeiten, auch wenn sie nicht sonderlich flüchtig sind, empfiehlt es sich, die mit Salpetersäure beschickten Bomben vor dem Einführen der Einwagen mit Eis zu kühlen. Auch die abzuwiegende Flüssigkeit wird mit Eis gekühlt, ein Verfahren, das wir auch bei Einwagen für Kohlenwasserstoff-Bestimmungen vorziehen. Beim Oeffnen der Kapillaren vor dem Einfuhren ins Rohr sind dann weniger Verluste zu befürchten. Ein „Mikroeisschrank", wie er in unserem Laboratorium heißt, ist leicht aus einem Kristallisierschälchen und einem Uhrglas hergestellt.

Als Halogenblockanalyse verwenden wir ein reines Chlorkoffein mit 15,45% Cl. Gefunden wurden 15,32%, 15,40%, auch schon 15,45% Cl. Carius-Bestimmungen liegen meist eine Spur hoher, z B. 15,50% Cl.

4. Die Bestimmung des Schwefels.

An Stelle des von Pregl benutzten kleinen Platin-Neubauertiegels benutzen wir zum Abfiltrieren des Bariumsulfates einen kleinen Porzellantiegel mit unglasiertem Boden.[9] Die Gewichtskonstanz ist ausgezeichnet und bleibt meist innerhalb einiger tausendstel mg. Der ausgeglühte Tiegel ist nach 5 bis 8 Min. schon wägbar. Die im Perlrohr aufgefangene Lösung des Schwefels als Sulfat spülen wir nicht in eine Platinschale, sondern in die gleichen dickwandigen Reagensgläser wie bei den Halogenbestimmungen. Hierin wird auch die Fällung mit Bariumchlorid nach dem Prinzip der extremen Verdünnung durch Zutropfen aus einem ausgezogenen Reagensglas vorgenommen. Das Bariumsulfat fällt so in dichter kristallinischer Form aus und läßt sich leicht mit Hilfe einer Absaugevorrichtung, wie das Halogensilber, mechanisch quantitativ in den Tiegel bringen. Diese Absaugevorrichtung, die von Wintersteiner[10] angegeben wurde, glaubten wir noch etwas vereinfachen zu müssen. Wir saugen aus der Saugflasche mit der Vakuumleitung und lassen die Verbindung durch das T-Stück mit dem Ansatzrohr des Hahnes weg und befestigen dafür an diesem ein Stück

[9] Berliner Porzellanmanufaktur.
[10] Mikrochemie, 1924, S. 14.

Schlauch mit Quetschhahn und einem gläsernen Mundstück. Durch Drosseln dieses Hahnes wird die Zufuhr zum Tiegel entsprechend einreguliert. Ist die Flüssigkeit abgesaugt, so wird das Ueberspülen der letzten Niederschlägsreste durch Saugen mit dem Munde an dem Mundstück zu Ende geführt. So wird das schwierige Abstimmen der Druckdifferenz in den beiden Saugsystemen vermieden, was bei der Grobheit der Quetschhahnregulierung zu leicht zum Ueberlaufen des Tiegels führt. Zur bequemen allseitigen Ausspülung des Fällungsglases steckt dieses leicht drehbar nochmals in einem Glaszylinder, der erst im Stativ festgeklemmt ist. Die Schwefelbestimmungen geben fast ausnahmslos ausgezeichnete Resultate innerhalb eines Zehntel Prozentes: z. B. Thioantipyrin; berechnet: 15,70% S; gefunden: 15,80% S.

Beim Mikro-Carius wird der Bombeninhalt in eine kleine Glashalbkugelschale gespült und darin mit konzentrierter Salzsäure eingedampft. Das Ueberführen in den Tiegel kann hiebei auch direkt geschehen.

5. Bestimmung von Arsen und Phosphor.

Für beide Bestimmungen wird mit gutem Erfolg die Aufschlußmethode von Lieb und Wintersteiner [11] gehandhabt mit Caroscher Säure. Es muß allerdings darauf geachtet werden, daß die Substanzen tatsächlich völlig aufgeschlossen sind. Eine klare Lösung allein verbürgt dies nicht. Erst wenn einige Minuten lang der Schwefelsäuretropfen klar bleibt, nachdem sämtliches Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist, ist mit völligem Aufschluß zu rechnen. Die Arsenfällung ist am besten über Nacht stehen zu lassen. Vor der Filtration hat man sich zu überzeugen, daß Ammoniakuberschuß noch vorhanden ist. Nach dem ersten Glühen wird das Tiegelchen noch funfmal mit 3%igem Ammoniak gefüllt und abgesaugt. So bekamen wir fur 4-Oxy-3-Acetylaminophenylarsinsäure recht gute Werte (Blocksubstanz). Berechnet: 27,27% As; gefunden 27,45% und 27,30% As. Einwage zwischen 7 und 8 mg Substanz.

Die neuerdings von Wintersteiner [12] angegebene titrimetrische Methode durfte eine weitere Vereinfachung darstellen.

Die Phosphorbestimmung geschieht genau nach Vorschrift bei Einwagen von 5 mg Substanz etwa. So wurde bei Aminooxybenzolphosphinsäure gefunden:

[11] Mikrochemie, 1924, S. 78.
[12] Mikrochemie, 1926, S. 155.

Berechnet: 16,41% P.
Gefunden: 16,23% P.

6. Rückstandsbestimmungen.

Hiebei ist verhältnismäßig wenig zu bemerken. Die von Pregl so sehr gelobte „Mikromuffel", bei der die Substanz mit Schwefelsäure im Platinschiffchen automatisch verascht wird, konnten wir für unsere Zwecke nicht mit Vorteil verwenden. Die Mehrzahl der Substanzen, die durch unser Laboratorium gingen, gaben auch bei vorsichtigstem Anheizen mit Schwefelsäure solche voluminöse Aufblähungen der Asche, daß sie über das kleine Schiffchen hinauswachsen und die Bestimmungen illusorisch machen. Wir ziehen daher das geräumigere Platintiegelchen mit Deckel, wie ursprünglich vorgeschrieben, vor. Bei reinen Goldbestimmungen ist beachtlich, daß das Gold im Platinschiffchen oder Tiegel niemals nach der Veraschung nochmals auf freier Flamme geglüht werden darf. Die Werte fallen dann zu niedrig aus.

Die Goldbestimmung bei Gegenwart von Natrium ist deshalb auch nicht so mit Sicherheit durchführbar, wie zuerst verfahren wurde. Um das Natrium auswaschen zu können, ohne Goldverlust befürchten zu müssen, schmolzen wir bislang dieses am Platin fest. Dieser Weg führt jedoch, wie wir fanden, zu geringeren Verlusten, die sich, da ohne Faktor berechnet, bis zu 1% auswirken. Die Erwartung, die Veraschung der Substanz im Porzellanfiltertiegel direkt vornehmen zu können, hat sich nicht erfüllen lassen. Wird die Substanz mit Schwefelsäure befeuchtet, so dringt bei beginnender Zersetzung die Säure durch die Filterplatte; verascht man ohne Säure, so greift das entstehende Alkali das Porzellanfilter an. Es läßt sich also nicht umgehen, die Operationen in zwei verschiedenen Gläschen vorzunehmen, Sulfatasche im glasierten Tiegelchen, Abfiltrieren und Glühen des Goldes im Filtertiegelchen.

Natriumbestimmungen bei Gegenwart von Arsen ließen sich in gleicher Weise wie makroanalytisch durch Abrauchen mit Zucker durchführen.

7. Methoxyl- und Methylimidbestimmungen.

Das Einwiegen der Substanzen in Stanniolhütchen haben auch wir, da es die Konzentration der Jodwasserstoffsäure unnötig herabsetzt,[13] fallen gelassen. Als sicheres Mittel, das lästige

[13] Monatshefte f. Chemie, 38, S. 358 (1917).

Stoßen beim Sieden zu vermindern, haben wir Zusatz von Graphitpulver ausprobiert. Da die Jodwasserstoffsäure fast immer größere Mengen Schwefelwasserstoff enthält, muß die Phosphoraufschlämmung mit höherprozentiger Cadmiumsulfatlösung angefertigt werden. Wir haben 30%ige Lösung als hinreichend gefunden, um allen Schwefelwasserstoff zu binden. Als Bad für die Erhitzung des Jodwasserstoffkölbchens bei der Methylimidbestimmung auf über 300° empfiehlt Pregl Vaseline. Wie dies möglich ist ohne erhebliche Belästigung und Entzündung der herabfallenden Dämpfe, konnten wir nicht ermitteln und bedienten uns daher mit gutem Erfolg eines Graphitbades. Als Blocksubstanz verwenden wir reines Vanillin und fanden bei etwa 4 mg Einwage: 20,67% OCH_3 (berechnet: 20,40%) oder Chinchoninquecksilberverbindung: 4,96% OCH_3 (berechnet: 4,89%).

8. Selen-, Vanadiumbestimmung.

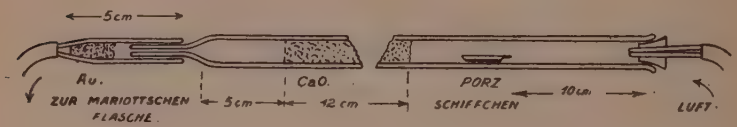
Die Bestimmung dieser Elemente ließ sich auf mikroanalytischem Wege durchführen. Für Selen konnte im Vorversuch ermittelt werden, daß, von reinem Selendioxyd ausgehend, nach der Reduktion mit Hydrazinsulfat die entsprechende Menge Selen im Porzellantiegel wieder gewogen werden konnte. Die Zerstörung der organischen Substanz der zu untersuchenden Selenverbindung geschah durch Veraschen im Porzellanschiffchen, das erhaltene Selendioxyd wurde reduziert und Selen zu 0,11% Differenz gefunden.

Vanadium ließ sich auf titrimetrischem Wege bestimmen mit 0,01 n-Permanganatlösung. Die Substanz wurde im Platinschiffchen verascht, dieses in einen kleinen Erlenmeyer mit destilliertem heißen Wasser geworfen, das mit 0,01 n-Permanganat soeben schwach rosa titriert war. Dann wurde die Vanadinsäure mit 10 ccm einer Lösung schwefliger Säure zu Vanadylsalz reduziert. (Für diese 10 ccm schwefliger Säure war zuvor nach Wegkochen der schwefligen Säure ein abzuziehender Verbrauch von 0,01 n-Permanganatlösung ermittelt worden.) Nach Entfernung der schwefligen Säure konnte der Vanadiumgehalt nach Treadwell titriert werden und wurde zu 0,07% Differenz gefunden.

9. Bestimmung von Hg in organischen Verbindungen.

Auch hiefür erdachten wir eine Methodik (s. Skizze). Ein Stickstoffverbrennungsrohr wird in seinem unteren Teil auf eine

Strecke von etwa 12 cm mit CaO gefüllt, die mit Asbest abgegrenzt wird. Das Rohr wird nun auf das Halogenverbrennungsgestell gelegt und unter Durchstreichen von Luft in der Geschwindigkeit wie bei der Halogenbestimmung erhitzt. Ist alles Wasser ausgetrieben, so kommt am Eingang in das Rohr die Substanz, abgewogen im Porzellanschiffchen. Ueber das verjüngte Ende wird ein kleines Röhrchen gestülpt, das mit Gold (herrührend aus Goldbestimmungen) gefüllt ist, nachdem das Röhrchen vorher gewogen worden war. Das verjüngte Ende dieses Röhrchens wird mit einem Schlauch und dieser mit einer Mariotteschen Flasche verbunden, die die Luft in einem etwas flotterem Tempo nachsaugt, als Luft durch das Rohr geleitet wird. Wird nun die Substanz verbrannt, so geht durch die



lose Schicht glühenden Kalkes, der die organische Substanz zu Ende verbrennt und eventuell entstandenes Chlor oder schweflige Säure bindet, der Quecksilberdampf hindurch, kondensiert sich, ohne Oxyd zu bilden, an der kalten, verjüngten Stelle des Verbrennungsrohres und wird von hier mit einem kleinen Flämmchen in das Goldröhrchen getrieben, dessen Ende mit einem kleinen nassen Läppchen gekühlt wird. Ist die Mariottesche Flasche dann leer gelaufen (1 Liter), so wird das Goldröhrchen abgenommen, entsprechend abgewischt und nach halbstündigem Aufenthalt in einem mit Chlorcalcium versehenen Schliffgläschen später ohne dieses gewogen. Es konnten so kleine im Porzellanschiffchen abgewogene Quecksilberperlchen bis auf wenige tausendstel mg wieder gewogen werden.

Eingewogen:	0,602 mg Hg;	Gefunden:	0,600 mg Hg
„	1,723 mg Hg;	„	1,710 mg Hg
„	2,630 mg Hg;	„	2,620 mg Hg

Organ. Hg - Verbindung. Makro gefunden: 37,75%;
Mikro gefunden: 37,68%.

Die Methodik hat den Vorzug, daß auch Verbindungen, die gleichzeitig Chlor und Schwefel enthalten, auf diese Weise auf Quecksilber untersucht werden können. Wir haben sie ferner ver-

wendet zu Untersuchungen von Luft und Harn nach Stock,[14] indem wir das nach diesem Verfahren erhaltene, mit Quecksilber überzogene Stück Kupferdraht in unsere Apparatur brachten und so in Kürze das Quecksilber quantitativ ermitteln konnten, wobei wir Gewichtszunahmen unter 0,005 mg als nicht mit Sicherheit positiv bezeichneten.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß wir nach unserer Erfahrung einen Grund, weshalb die quantitative Mikroanalyse nur schwer Eingang in die weitere Praxis findet, unter anderem auch darin erblicken, daß unter den im allgemeinen zur Verfügung stehenden Hilfskräften von Technikern oder Laboranten nur selten welche zu finden sind, die Lust und Liebe wie auch vor allem Veranlagung zu einer Tätigkeit haben, die mehr als eine andere minutiöseste Sorgfalt und Gleichmäßigkeit erfordert, bei gleichzeitig großen Ansprüchen an Konzentrations- und Beobachtungsgabe.

[14] Zeitschr. f. angew. Chemie, 1926, S. 468.

Referate.

C. Dahl: Jodometrische Bestimmung kleiner Kupfermengen. Tidsskrift for Kemi og Bergvaesen, 7 (1927), S. 8.

Die Kupferbestimmung von Low (Journ. Amer. Chem. Soc., 24, S. 1082 (1902)) wird zu einer Mikromethode ausgearbeitet. Man titriert in essigsaurer Lösung das durch Cu aus KJ in Freiheit gesetzte Jod mit n/50 $Na_2S_2O_3$ unter Anwendung von Stärke als Indikator. Verfasser erhielt die besten Resultate mit einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 10 ccm. Die zugesetzte Menge KJ betrug 0,2 g. Die Thiosulfatlösung wurde mit $K_2Cr_2O_7$ gestellt. Zur Titration diente eine 1-ccm-Bürette, wo 0,001 ccm noch geschätzt werden konnten. Die Fehler betrugen bei der Bestimmung von 1 mg Cu etwa 0,5 %. Titration in mineralsaurer Lösung gibt zu hohe Resultate, die Essigsäurekonzentration ist aber nebensächlich, während Ammonacetat möglichst vermieden werden sollte.

Zur Herausnahme der Flüssigkeitsmenge für die Cu-Bestimmung verwandte Verfasser Pipetten nach Schmidt-Nielsen und Owe (Videnskapsselskapets Skrifter (Oslo), 1923, I, Nr. 15, S. 12).

G. Lunde.

Klaus Hansen: Eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure und der milchsauren Salze in reinen Lösungen. Tidsskrift for Kemi og Bergvaesen, 5 (1925), S. 171, 187.

Verfasser beschreibt eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure durch Oxydation zu Essigsäure und Kohlensäure: $CH^3.CHOH.COOH + O^2 \rightarrow CH^3COOH + CO^2 + H^2O$ in einem Milieu enthaltend etwa 0,15% $K^2Cr^2O^7$ und etwa 25% H^2SO^4 unter Erhitzen in einem mit Gummistopfen verschlossenen 100-ccm-Erlenmeyerkolben eine Stunde auf 70°. Die nicht reduzierte Bichromatmenge wird mit $Na^2S^2O^3$ zurücktitriert. Für Mengen über 1 mg liegen die relativen Fehler unterhalb 2%.

G. Lunde.

Bücherschau.

Dr. Finn Kolle. Kvalitativ Farmaceutisk Mikroanalyse. Mikrokemiske identitetsreaktioner paa de vigtigste i apoteket anvendte kemikalier og droger. Sonderabdruck aus: Norges Apotekerforenings Tidsskrift, farmaceutisk-videnskabelig del. Oslo 1926, 180 Seiten und 465 Figuren auf 37 Tafeln.

Nach einer kurzen Einführung über die Apparate und Methoden der allgemeinen qualitativen Mikroanalyse beschreibt Verfasser die wichtigsten mikroanalytischen Reaktionen der in den Apotheken verwendeten Chemikalien und Drogen. Das Buch enthält einen anorganischen, einen organischen und einen pharmakognostischen Teil. Zu fast sämtlichen Reaktionen sind Zeichnungen der Kristallfällungen auf Tafeln beigefügt. Um den Hauptzweck des Buches zu erfüllen, ein praktisches Nachschlagewerk der qualitativen Mikroanalyse für den Pharmazeuten zu sein, ist die Darstellung des Stoffes möglichst einfach und leichtverständlich gehalten. Besonders wertvoll ist der pharmakognostische Teil mit einfachen Mikroreaktionen von beinahe 200 Drogen. Auf Einzelheiten kann aber hier nicht eingegangen werden. G. Lunde.

Leitfaden für biochemische Mikromethoden. Im Selbstverlage der Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H., Berlin N 39, ist dieses Buch erschienen, das neben dem wissenschaftlichen Teil, welchen Herr Dr. med. Paul Ruszczynski bearbeitet hat, auch einen Katalog sämtlicher für die biologischen Mikromethoden notwendigen Apparate, Instrumente, Geräte, Chemikalien, Reagentien und Lösungen enthält.

Es ist dem Verfasser und dem Unternehmen gelungen, dem biologisch arbeitenden Chemiker und Mediziner ein praktisches Hilfs- und Nachschlagebuch in die Hand zu geben, das in knapper, leicht faßlicher und zweckmäßiger, dabei streng wissenschaftlicher Form alle jene Untersuchungsmethoden enthält, die an Kliniken und in medizinisch-chemischen Laboratorien Anwendung gefunden haben oder finden sollen.

Ein ziemlich umfangreiches Kapitel ist der mikrochemischen Maßanalyse gewidmet, wo alle wichtigen Bestimmungen angeführt sind. Nur bei der jodometrischen Blutzuckerbestimmung nach Bang arbeitet der Verfasser noch mit der Torsionswage, was diese Bestimmung namentlich in kleinen Spitalslaboratorien durch die Anschaffung des kostspieligen Instrumentes wesentlich erschwert, wo wir doch in der Kapillarpipette nach Z. Ernst und St. Weiß ein billiges und ebenso genaues Meßgerät besitzen, das sogar die Blutentnahme am Krankenbette ermöglicht.

Auch bezüglich der Azetonbestimmung im Blute führt der Verfasser nur die Methode nach Engfeld an, die immerhin 3 bis 5 cm^3 Blut erfordert, was eine Venenpunktion notwendig macht und daher für Serienbestimmungen nicht gut geeignet ist. A. Lublin hat im Band 133, Heft 4/6 der Biochemischen Zeitschrift eine sehr praktische Methode angegeben, welche schon mit 0·2 cm^3 Blut die Analyse ermöglicht.

Das Kapitel „Gewichtsanalyse" ist äußerst stiefmütterlich behandelt, da die Beschreibung der Elementaranalyse nach F. Pregl überhaupt nicht erwähnt ist. Jedes Buch über „Mikromethoden" muß zumindestens in der Einleitung einen kurzen Ueberblick und historischen Rückblick über die Entwicklung dieses Zweiges der Wissenschaft geben und des Gründers dieser Methodik dankbarst erwähnen.

Die neueste Methode der Phosphorbestimmung in kleinen Mengen organischer Substanz nach H. Lieb hat bereits Aufnahme gefunden, wie es überhaupt ein Vorzug dieses Buches ist, daß der Verfasser die allerneueste Literatur auf diesem Gebiete bereits berücksichtigt hat.

Einen größeren Raum nimmt die Kolorimetrie ein, wo so ziemlich alle Bestimmungen von Stoffen, die in Medizin und Biologie eine Rolle spielen, Aufnahme gefunden haben.

Der Abschnitt „Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration" ist ausführlichst, sehr klar und instruktiv bearbeitet. Sowohl die P -Messung mittelst Indikatoren mit und ohne Puffer, wie sie L. Michaelis in seinem Praktikum der physikalischen Chemie beschreibt, ist wörtlich wiedergegeben, als auch die diesbezügliche neueste Literatur angeführt. Die P -Messung mit einfarbigen Indikatoren, vermittelst der Indikatoren-Dauerreihen umfaßt in diesem Buch nur vier Reihen, die die P -Bestimmung von P = 8·4 bis 2·8 ermöglichen, während L. Pinkussen in seiner „Mikromethodik", die früher erschienen ist, bereits fünf Reihen anführt, die eine P -Bestimmung von 8·4 bis 2·4 gestatten.

Die Messung der H-Ionenkonzentration auf elektrometrischem Wege ist nach dem Werke Ostwald-Luthers ausführlichst wiedergegeben, ebenso die Beschreibung aller neuen diesbezüglichen Elektroden, wie die Doppel-Chinhydronelektrode. Nicht erwähnt ist das Folien-Kalorimeter mit Indikator-Folien nach Wulff zur P -Bestimmung, das sich für große kontinuierlich durchzuführende Serienbestimmungen, auch gefärbter Flüssigkeiten vorzüglich eignet.

Interessant ist auch die Bestimmung der Chloride und des Eisens im Blute und im Serum durch Elektrolitration.

Auch der Gasvolumetrie ist ein Abschnitt gewidmet und die Bestimmungen des Sauerstoffes, des Kohlensäuregehaltes, der Alkalireserve und der freien Aminogruppen nach van Slyk im Blute genau beschrieben Als Abschluß dieses Buches hat der Verfasser auch der jüngsten physikalischen Methode, der „Nephelometrie", gedacht, die mittelst eines geeigneten Apparates (Nephelometer) aus der Trübung einer Lösung deren Konzentration erkennen läßt.

K. Lorenz.

Eigentümer und Herausgeber: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19, und Privatdozent Dr. Robert Strebinger, Wien, IV. Rainergasse 27. Verantw. Redakteur: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissionsverlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.